

**Untersuchung von Fluktuationen der
Sauerstoffordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in der
Nähe des rhombisch-tetragonalen
Phasenübergangs
mittels mechanischer Spektroskopie**

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von
Dipl.-Phys. Karsten Foos
aus Frankfurt am Main

Referent: Prof. Dr. H. Wipf
Korreferent: Prof. Dr. R. Feile

Tag der Einreichung: 5. 7. 2000
Tag der mündlichen Prüfung: 6. 11. 2000

Darmstadt 2000
D 17

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die Methode der Inneren Reibung	5
2.1	Grundlagen, ideal elastisches Verhalten	5
2.2	Reversibles und irreversibles Kriechen, anelastische Relaxation . . .	7
2.3	Frequenzabhängigkeit der anelastischen Relaxation, Innere Reibung	8
2.4	Mikroskopische Ursachen der anelastischen Relaxation	10
2.5	Anelastische Relaxation und Ordnungsfluktuationen von Zwischen- gitteratomen	13
2.6	Thermisch aktivierte Relaxationen	14
2.7	Spektren von Relaxationszeiten	16
3	YBa₂Cu₃O_x	19
3.1	Kristallstruktur	19
3.2	Der rhombisch-tetragonale Phasenübergang	21
3.3	Elastisches Verhalten am Phasenübergang	23
3.4	Polykristallmittelung der elastischen Eigenschaften	27
4	Experimentelle Methoden	29
4.1	Die <i>vibrating-reed</i> -Technik	29
4.2	Experimenteller Aufbau	32
4.3	Probenpräparation und -charakterisierung	35
4.4	Durchführung der Experimente	36

5	Auswertung der Meßdaten	40
5.1	Experimentelle Ergebnisse	42
5.2	Methode der Simulation von und Anpassung an Meßdaten	47
5.3	Diskussion der Meß- und Fitergebnisse	49
5.4	Vergleich mit früheren Arbeiten	60
6	Zusammenfassung	65
	Literaturverzeichnis	69
A	Anregung der Probenschwingung	73
B	Einzelergebnisse der Simultanfits	74

1 Einleitung

Diese Arbeit stellt Messungen der Inneren Reibung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit der *vibrating-reed*-Methode vor. Sie dienen der Untersuchung des Einflusses des rhombisch-tetragonalen Phasenübergangs auf die Amplitude und Kinetik der Fluktuationen der Sauerstoffordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist ein Hochtemperatur-Supraleiter von technischer Bedeutung. In Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration x ($6 \leq x \leq 7$) und der Temperatur hat $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ tetragonale oder rhombische Kristallstruktur [Jor90] (siehe Kristallstruktur auf Seite 20, Phasendiagramm auf Seite 22). Der Phasenübergang ist zumindest oberhalb von 300°C kontinuierlich. Entscheidend für die jeweilige Struktur ist die Anordnung der Sauerstoffatome, die sich in der sog. Cu(1)-Ebene befinden (siehe Abb. 3.1). In dieser Ebene sitzen die Sauerstoffatome auf Plätzen zwischen jeweils zwei Kupferatomen. Diese Plätze werden maximal zur Hälfte besetzt. Man kann zwei verschiedene Platztypen dahingehend unterscheiden, ob die beiden nächstbenachbarten Kupferatome in $\langle 100 \rangle$ - oder in $\langle 010 \rangle$ -Richtung liegen. Dies ist für den Phasenübergang und die folgenden Überlegung von Bedeutung. Eine ausführliche Darstellung der Substanz ist in Kapitel 3 zu finden.

Der rhombisch-tetragonale Phasenübergang ist verknüpft mit einem Ordnungs-Unordnungs-Übergang der Sauerstoffatome in der Cu(1)-Ebene. In der tetragonalen Phase arrangieren sich die Sauerstoffatome ungeordnet und besetzen die beide oben erwähnten Platztypen in der Cu(1)-Ebene mit der gleichen Wahrscheinlichkeit; in der rhombischen Phase arrangieren sich die Sauerstoffatome geordnet und die beiden Platztypen werden mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeiten besetzt [Sha93]. Die rhombische Verzerrung ist eine unmittelbare Konsequenz der unterschiedlichen Besetzungswahrscheinlichkeiten. So führt die stärkere Besetzung der Plätze mit nächstbenachbarten Kupferatomen in $\langle 010 \rangle$ -Richtung auch zu einer größeren Verzerrung in dieser Richtung. Eine Konsequenz ist, daß am Phasenübergang sowohl die Symmetrie der Kristallstruktur als auch die Symmetrie der Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden Platztypen gebrochen wird. Die Konfiguration der Sauerstoffatome in der Cu(1)-Ebene wird im folgenden als Sauerstoffordnung bezeichnet.

Wie alle thermodynamischen Gleichgewichtszustände weist die Sauerstoffordnung Fluktuationen auf. Fluktuationen der Sauerstoffordnung entsprechen dabei

Fluktuationen der rhombischen Verzerrung. Die Fluktuationen der rhombischen Verzerrung sind mit der elastischen Suszeptibilität verknüpft, die Dehnungen in Richtung der rhombischen Verzerrung widerspiegelt (reziproker Elastizitätsmodul in $\langle 100 \rangle$ - oder in $\langle 010 \rangle$ -Richtung) [Lan87, Wip96]. Die Amplitude der Fluktuationen divergiert am Phasenübergang, wenn er kontinuierlich ist. Entsprechend divergiert auch die elastische Suszeptibilität in den Richtungen der rhombischen Verzerrung ($\langle 100 \rangle$ bzw. $\langle 010 \rangle$). Das bedeutet, daß bereits kleine äußere elastische Spannungen zu einer sehr großen Dehnung des Materials und einer starken Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten führen. Dieses typische Verhalten von Suszeptibilitäten bei kontinuierlichen Phasenübergängen ist z. B. vom Ferromagnetismus bekannt. Analog nennt man daher den mit der rhombischen Verzerrung verknüpften Phasenübergang ferroelastisch [Geb80]. In der rhombischen Phase kommt es zur Bildung von Domänen (Zwillingsbildung). Eine äußere elastische Spannung führt zum Wandern der Domänengrenzen und u. U. zum Umklappen ganzer Bereiche.

Eine Änderung des Ordnungszustands erfordert Diffusionssprünge der Sauerstoffatome.¹ Diese Sprünge sind daher maßgebend für die Kinetik der Fluktuationen der Sauerstoffordnung. Im Bereich des kontinuierlichen Phasenübergangs divergiert die Korrelationszeit der Fluktuationen. Sie wird dabei deutlich größer als die mittlere Verweilzeit einzelner Sauerstoffatome, die durch den Phasenübergang nicht wesentlich beeinflusst wird. Dieser Effekt wird als *critical slowing-down* der Korrelationszeit bezeichnet [Geb80]. Ursache ist eine in der Nähe des Phasenübergangs erhöhte räumliche Korrelation der Sauerstoffsprünge.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ kann als Modellsystem für Ferroelastizität und *critical slowing-down* verwendet werden. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, experimentelle Belege für das Auftreten dieser beiden Phänomene zu finden. Wegen der bereits erwähnten Verknüpfung der Fluktuationen mit der elastischen Suszeptibilität sind Ferroelastizität und *critical slowing-down* über die komplexe elastische Suszeptibilität experimentell zugänglich. Eine Möglichkeit zur Messung sowohl des Real- als auch des Imaginärteils der Suszeptibilität ist die mechanische Spektroskopie.

Bei der mechanischen Spektroskopie wird eine äußere elastische Spannung an eine Probe angelegt, was eine Dehnung und damit bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ auch eine Änderung der Sauerstoffordnung verursacht. Die für eine Relaxation der Sauerstoffordnung in das neue Gleichgewicht notwendige Korrelationszeit verursacht eine Phasenverschiebung zwischen der elastischen Spannung und der makroskopischen Dehnung. Dieser Effekt wird als anelastische Relaxation bezeichnet [Now72]. Die Phasenverschiebung wird durch die Amplitude bzw. Korrelationszeit² der Fluktuationen bestimmt. Die Phasenverschiebung führt bei elastischen Schwingungen des Körpers zu

¹Die mittlere Verweilzeit eines Sauerstoffatoms auf einem Platz in der Cu(1)-Ebene liegt bei 100 °C im Bereich einiger Sekunden [Sha93].

²Ggf. gibt es ein Spektrum von Korrelationszeiten.

einer Dämpfung, die als Innere Reibung bezeichnet wird. Ein Überblick über diese Meßmethode wird in [Now72, Bat72] sowie zusammenfassend in Kapitel 2 gegeben.

Ferroelastizität und *critical slowing-down* wurden von BRENSCHEIDT *et al.* mit quasistatischen Messungen der anelastischen Relaxation im Temperaturbereich zwischen 100 und 120 °C nachgewiesen und auf der Basis eines *mean-field*-Ansatzes quantitativ beschrieben [Bre94, Bre97]. Die Ergebnisse dieses Modells werden in Kapitel 3 vorgestellt und diskutiert. Sie sind die Grundlage der Datenanalyse in dieser Arbeit. Die Untersuchungen von BRENSCHEIDT *et al.* haben jedoch den Nachteil, daß sie nur in einem kleinen Temperaturbereich durchgeführt werden konnten. Der Grund hierfür ist, daß bei der verwendeten quasistatischen Meßmethode nur vergleichsweise hohe Korrelationszeiten von mehr als etwa 0,5 s meßbar sind. Zudem ist bei diesen Temperaturen, anders als oberhalb etwa 300 °C, der Phasenübergang nicht eindeutig kontinuierlich. Bei den für höhere Temperaturen zu erwartenden Korrelationszeiten von unter 10^{-2} s ist die Messung der Inneren Reibung besser geeignet.

In einer Reihe früherer Messungen der Inneren Reibung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ wurden lamellenförmige Proben zu Biege- oder Torsionsschwingungen angeregt [Xie89, Zan89, Cos91, Can91, Bon92, Can92, Woi93, Bon95]. Frühere Experimente wurden in der Regel unter Vakuum durchgeführt. Dies entspricht dem üblichen Vorgehen, da bei kleiner Innerer Reibung eine umgebende Gasatmosphäre die Meßwerte durch viskose Reibung erhöht. Als wesentliches Problem trat jedoch oberhalb von etwa 300 °C durch Ausgasen ein Sauerstoffverlust der Probe auf, so daß die Sauerstoffkonzentration nicht verläßlich bestimmt werden konnte. Zudem wurden durch den Sauerstoffverlust die Spektren der Inneren Reibung deformiert.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Meßapparatur gebaut, bei der eine lamellenförmige Probe in einer regelbaren Sauerstoffatmosphäre an einem Ende eingespannt und am anderen Ende zu Biegeschwingungen angeregt wird (*vibrating-reed*-Methode). Durch die Atmosphäre ist es möglich, den Sauerstoffverlust der Probe zu unterbinden. Darüber hinaus kann die Sauerstoffkonzentration der Probe *in situ* eingestellt werden, was die Vergleichbarkeit der Messungen entscheidend verbessert. Ein verfälschender Einfluß der Atmosphäre auf die Messung wurde wegen der bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ vergleichsweise hohen Werte der Inneren Reibung nicht festgestellt. Wegen der Aggressivität der heißen Sauerstoffatmosphäre erforderte allerdings die Wahl der Materialien zum Bau der Apparatur besondere Sorgfalt. Es wurden daher ausschließlich die Spezialstähle Inconell 617 und PM2000, Quarzglas, Platin und Al_2O_3 verwendet. Die Apparatur sowie die *vibrating-reed*-Methode sind in Kapitel 4 ausführlich beschrieben.

In dieser Arbeit wurden die gemessenen elastischen Spektren von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit einem mikroskopischen Modell unter Berücksichtigung des strukturellen Phasenübergangs quantitativ analysiert. Zu diesem Zweck wurden die Parameter des von BRENSCHEIDT *et al.* vorgeschlagenen und in Kapitel 3 diskutierten Modells

an die Messungen angepaßt. Diese Analyse ging damit sehr viel weiter als frühere Arbeiten. Es gelang dabei, die Messungen weitgehend mit den Modellkurven in Einklang zu bringen und so das Auftreten von Ferroelastizität und *critical slowing-down* zu bestätigen. Die Durchführung und die Ergebnisse dieser Anpassungen sind in Kapitel 5 dargestellt.

Ein zentrales Problem der Analyse der Daten war, daß die Messungen an polykristallinem Sintermaterial durchgeführt wurden. Wie bereits erwähnt zeigt die elastische Suszeptibilität jedoch nur für elastische Spannungen in bestimmte Kristallrichtungen Ferroelastizität und *critical slowing-down*. Die Anwendung eines Modells auf die Messungen erforderte daher eine Orientierungsmittelung der elastischen Suszeptibilität, was nur näherungsweise möglich ist. Die in dieser Arbeit verwendete Mittelung wird in Abschnitt 3.4 diskutiert. Angesichts dieses Problems wäre es wünschenswert gewesen, die Experimente, wie zunächst geplant, mit Einkristallen durchzuführen. Es stehen uns aber erst seit kurzer Zeit Einkristalle mit den experimentell notwendigen Abmessungen (Länge $\ell \geq 1$ cm) zur Verfügung.

2 Die Methode der Inneren Reibung

Dieses Kapitel bietet eine Einführung in die Grundlagen der elastischen Eigenschaften von Festkörpern, die Basis der verwendeten Meßmethode sind. Zunächst werden in den Abschnitten 2.1 und 2.2 die Grundgleichungen und verschiedene idealisierte Verhalten vorgestellt, wobei der Schwerpunkt auf Relaxationsprozessen liegt. In Abschnitt 2.3 wird der Begriff der Inneren Reibung eingeführt, Abschnitt 2.4 geht auf ihre mikroskopischen Ursachen ein. In Abschnitt 2.6 wird die Temperaturabhängigkeit der Inneren Reibung diskutiert, die wie in der vorliegenden Arbeit häufig zur Messung genutzt wird. Abschnitt 2.7 behandelt schließlich den für die vorliegende Arbeit bedeutsamen Fall eines Spektrums von Relaxationszeiten. Eine ausführliche Darstellung der Inneren Reibung findet man in [Bat72, Now72].

2.1 Grundlagen, ideal elastisches Verhalten

Die elastischen Eigenschaften eines Festkörpers werden durch den Zusammenhang zwischen der an ihm anliegenden elastischen Spannung σ_{ij} und seiner Dehnung ϵ_{ij} beschrieben. Beide Größen sind symmetrische Tensoren zweiter Stufe.

Im einfachsten Fall hängen Spannung und Dehnung linear zusammen. Dies wird durch das HOOKEsche Gesetz beschrieben (siehe z. B. [Lan65, Nye76]):

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (2.1)$$

bzw.

$$\epsilon_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (2.2)$$

Die Elemente von C_{ijkl} nennt man die elastischen Konstanten oder Moduln. Die Elemente von S_{ijkl} nennt man die elastischen Koeffizienten oder Suszeptibilitäten. C_{ijkl} und S_{ijkl} bilden jeweils Tensoren vierter Stufe.

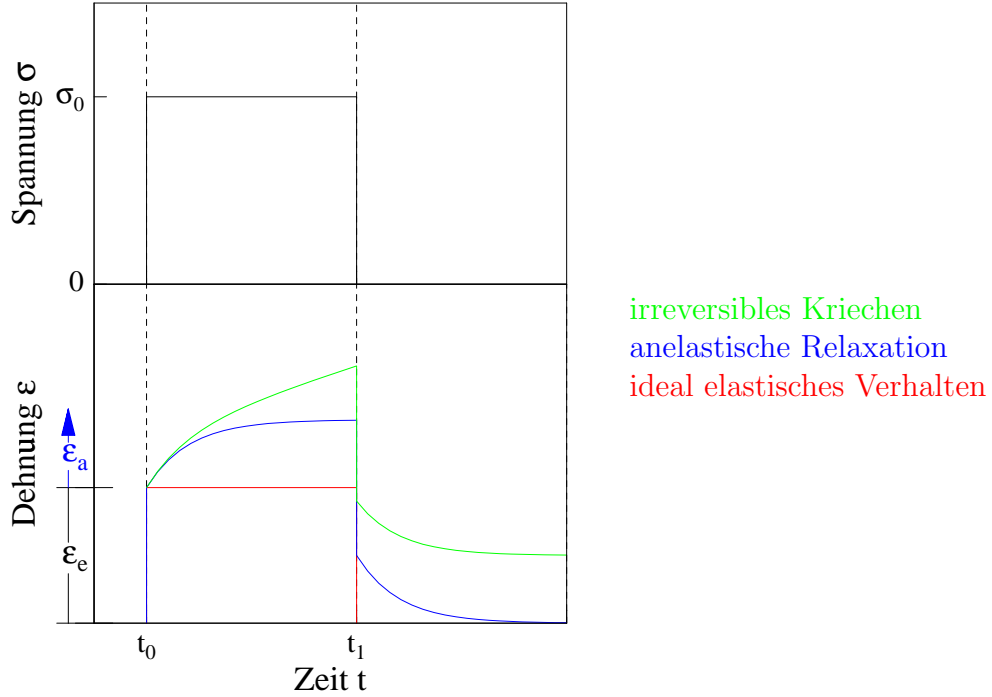


Abbildung 2.1: Verschiedene Idealfälle des Dehnungsverhaltens $\epsilon(t)$ als Funktion der Zeit t . ϵ_e ist der elastische Anteil der Dehnung, ϵ_a der anelastische Anteil im Fall der anelastischen Relaxation.

Einen Festkörper, dessen Verhalten sich mit dem HOOKEschen Gesetz beschreiben lässt, nennt man ideal elastisch. Anschaulich wird das ideal elastische Verhalten durch Betrachtung des Dehnungsverhaltens des Körpers, wenn an ihn ein Spannungssprung angelegt wird (vgl. Abb. 2.1). Dabei ist die Spannung bis zu einem Zeitpunkt t_0 Null. Zum Zeitpunkt t_0 springt sie auf den Wert σ_0 und bleibt in der Folgezeit konstant. Ein ideal elastischer Körper antwortet instantan mit einer zu der Spannung proportionalen Dehnung, die anschließend ebenfalls konstant bleibt. Fällt die Spannung zu einem späteren Zeitpunkt t_1 plötzlich wieder auf Null, so geht auch die Dehnung instantan auf Null zurück.

ϵ_{ij} und σ_{ij} sind symmetrische Tensoren und haben daher maximal 6 unabhängige Komponenten. Daher sind nicht alle Elemente von C_{ijkl} und S_{ijkl} voneinander unabhängig. Man kann daher die vereinfachende VOIGTsche Notation einführen, bei der σ_{ij} in σ_i , ϵ_{ij} in ϵ_i , C_{ijkl} in C_{ij} und S_{ijkl} in S_{ij} transformiert werden (siehe z. B. [Nye76]). Es ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \epsilon_j \quad (2.3)$$

$$\epsilon_i = \sum_{j=1}^6 S_{ij} \sigma_j \quad (2.4)$$

Die Moduln C_{ij} und die Suszeptibilitäten S_{ij} bilden keine Tensoren, sondern 6×6 -Matrizen. Diese Schreibweise ist in der Literatur gebräuchlich und soll auch im folgenden benutzt werden.

Werden nur Spannungen und Dehnungen in derselben Richtung betrachtet, kann man das HOOKEsche Gesetz auch in skalarer Form darstellen (siehe z. B. [Now72]). Für die folgenden Betrachtungen von Relevanz sind die Beziehungen:

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (2.5)$$

$$\epsilon = J \cdot \sigma \quad (2.6)$$

E ist dann der Elastizitätsmodul, $J = 1/E$ die Suszeptibilität. Beide sind richtungsabhängig und aus den C_{ijkl} bzw. S_{ijkl} zu berechnen. Vor allem für ein prinzipielles Verständnis ist diese Darstellung oft ausreichend.

2.2 Reversibles und irreversibles Kriechen, anelastische Relaxation

Neben dem ideal elastischen findet man auch komplexere Dehnungsverhalten. Anschaulich wird dies wieder an der Dehnung, die ein Spannungssprung hervorruft (Abb. 2.1). Häufig dehnt sich ein Festkörper nach der instantanen, zur Spannung proportionalen Antwort ϵ_e weiter. Dieses zusätzliche Dehnen wird Kriechen genannt. Man unterscheidet dabei zwischen irreversiblen und reversiblen Kriechen [Bat72, Now72, Wee83]. Im Fall des irreversiblen Kriechens wird der Körper plastisch verformt. Eine Wegnahme der Spannung läßt die Dehnung nicht mehr auf Null sinken. Beim reversiblen Kriechen erreicht die Zusatzdehnung ϵ_a einen Endwert. Eine Wegnahme der Spannung hat einen instantanen Rückgang der Dehnung um ϵ_e zur Folge. Anschließend geht die Dehnung zeitlich verzögert auf Null zurück (vgl. Abb. 2.1). Dieses als anelastische Relaxation bezeichnete Verhalten soll im folgenden eingehender behandelt werden, da es Grundlage der verwendeten Meßmethode ist.

Wie bereits in der Graphik dargestellt, läßt sich die Dehnung in einen ideal elastischen und einen anelastischen Anteil aufspalten [Now72]:

$$\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_a \quad (2.7)$$

Der ideal elastische Anteil ϵ_e gehorcht dem HOOKEschen Gesetz:

$$\epsilon_e = J_U \sigma \quad (2.8)$$

J_U nennt man die unrelaxierte elastische Suszeptibilität. Sie gibt den Anteil der Suszeptibilität J aus (2.6) an, der das ideal elastische Verhalten widerspiegelt. Das Verhalten der anelastischen Zusatzdehnung ϵ_a läßt sich im einfachsten Fall durch einen Standard-Relaxationsansatz

$$\dot{\epsilon}_a = -\frac{1}{\tau}(\epsilon_a - \delta J \cdot \sigma) \quad (2.9)$$

beschreiben. τ ist dabei die für die Relaxation charakteristische Zeitkonstante (Relaxationszeit). δJ ist der Anteil der Suszeptibilität J , der die maximale anelastische Zusatzdehnung widerspiegelt. Der Quotient $\Delta = \delta J/J_U$ wird als Relaxationsstärke bezeichnet.

Setzt man (2.9) und (2.8) in (2.7) ein, so erhält man:

$$\epsilon + \tau \dot{\epsilon} = (J_U + \delta J)\sigma + \tau J_U \dot{\sigma} \quad (2.10)$$

Einen Festkörper, dessen Dehnungsverhalten dieser Gleichung gehorcht, nennt man *standard anelastic solid* [Now72]. Für einen Spannungsverlauf, wie er in Abb. 2.1 dargestellt ist, ergibt sich dann aus (2.10) folgendes Zeitverhalten der Dehnung für den Zeitraum zwischen t_0 und t_1 :

$$\epsilon(t) = \sigma_0 \left(J_U + \delta J \left(1 - e^{-(t-t_0)/\tau} \right) \right) \quad (2.11)$$

t ist hierbei die Zeit.

Relaxationsstärke und -zeit lassen sich u. a. durch das Anlegen eines Spannungssprungs, wie er in Abb. 2.1 dargestellt ist, bestimmen. Messungen, die auf diesem Prinzip basieren, werden als quasistatisch bezeichnet [Now72].

2.3 Frequenzabhängigkeit der anelastischen Relaxation, Innere Reibung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war das in Abschnitt 2.2 vorgestellte anelastische Dehnungsverhalten. Es wurde jedoch nicht wie in Abb. 2.1 dargestellt ein Spannungssprung sondern eine harmonisch oszillierende Spannung angelegt. In diesem Fall antwortet der Festkörper mit einer gegenüber der Spannung phasenverschoben oszillierenden Dehnung. Der nun frequenzabhängige Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung sowie die bei der Oszillation dissipierte Energie soll in diesem Abschnitt diskutiert werden (siehe auch [Now72]).

Mittels FOURIER-Transformation erhält man für einen *standard anelastic solid* aus Gleichung (2.10):

$$\epsilon(\omega) = \left(J_U + \frac{\delta J}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\delta J \cdot \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \sigma(\omega) \quad (2.12)$$

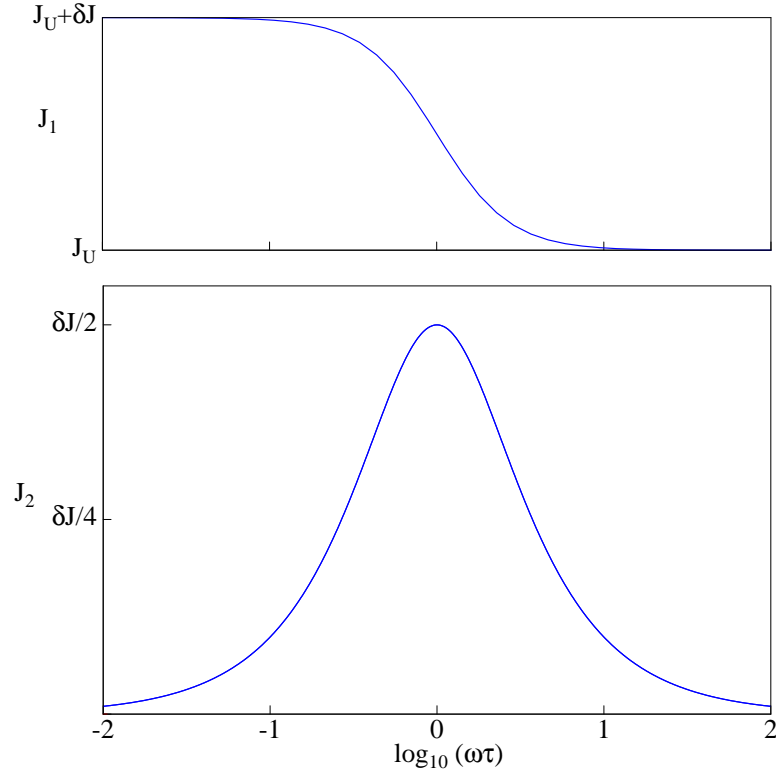


Abbildung 2.2: Verläufe der in den Gleichungen (2.14) und (2.15) angegebenen Funktionen

$\epsilon(\omega)$ und $\sigma(\omega)$ sind komplex. In Analogie zu Gleichung (2.6) führt man eine jetzt frequenzabhängige und komplexe Suszeptibilität $J(\omega)$ ein:

$$\epsilon(\omega) = J(\omega) \cdot \sigma(\omega) \quad (2.13)$$

Spaltet man J in Realteil J_1 und Imaginärteil J_2 auf, so erhält man die sog. DEBYE-Gleichungen (siehe z. B. [Now72]):

$$J_1(\omega) = J_U + \frac{\delta J}{1 + \omega^2 \tau^2} = J_U \left(1 + \frac{\Delta}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (2.14)$$

$$J_2(\omega) = \frac{\delta J \cdot \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = J_U \left(\frac{\Delta \cdot \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (2.15)$$

$\Delta = \delta J/J_U$ ist die Relaxationsstärke. Abb. 2.2 zeigt den Verlauf von J_1 und J_2 in Abhängigkeit von $\log_{10}(\omega\tau)$. J_1 hat für $\omega\tau \gg 1$ den Wert J_U , für $\omega\tau \ll 1$ den Wert $J_U + \delta J$. Zwischen diesen Extremen beschreibt J_1 eine Kinke, deren Wendepunkt bei $\omega\tau = 1$ liegt. J_2 geht für die beiden genannten Grenzfälle gegen Null und ist in der Auftragung über $\log_{10}(\omega\tau)$ symmetrisch um das Maximum bei $\omega\tau = 1$. Der Maximalwert ist $\delta J/2$. J_2 wird auch als Relaxationsspektrum bezeichnet.

Bereits an Gleichung (2.12) kann man erkennen, daß es eine frequenzabhängige Phasenverschiebung $\varphi(\omega)$ zwischen ϵ und σ gibt. Dieser sogenannte Verlustwinkel $\varphi(\omega)$ verursacht im oszillierenden System eine Energiedissipation, die als Innere Reibung Q^{-1} bezeichnet wird. Aus (2.12) erhält man:

$$Q^{-1} = \tan(\varphi) = \frac{J_2}{J_1} \approx \Delta \cdot \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.16)$$

Die rechte Seite der Gleichung ist eine Näherung für den gängigen Fall kleiner Relaxationsstärken $\Delta \ll 1$ und damit $J_1(\omega) \approx J_U$. Eine solche Kurve wird als DEBYE-Kurve bezeichnet. Der Kurvenverlauf entspricht qualitativ dem von J_2 (vgl. Abb. 2.2): Das Maximum wird bei $\omega\tau = 1$ erreicht, der Maximalwert ist $\Delta/2$.

Ein gängiges Verfahren zur Bestimmung der Inneren Reibung ist die Anregung resonanter elastischer Schwingungen der Probe (vgl. Kapitel 4, alternative Verfahren siehe z. B. [Bat72, Now72]). Hierbei wird – wie auch in dieser Arbeit – aus der spektralen Breite der Resonanzlinie die Güte Q der Probenschwingung gemessen und hieraus die Innere Reibung Q^{-1} bestimmt.

2.4 Mikroskopische Ursachen der anelastischen Relaxation

Die anelastische Relaxation bzw. die Innere Reibung können durch eine Vielzahl von Effekten hervorgerufen werden. Mögliche Ursachen sind z. B. Diffusionsmechanismen von Zwischengitteratomen und Gitterdefekten (Sprünge von Punktdefekten, Gleiten von Versetzungen etc.), Phasenübergänge, thermische Ausdehnung (thermoelastische Relaxation), magneto-elastische oder elektronische Wechselwirkungen (siehe z. B. [Bat72, Now72, Wee83]). Das in dieser Arbeit untersuchte anelastische Verhalten kann auf Diffusionssprünge von Zwischengitteratomen zurückgeführt werden (vgl. Kapitel 3). Dieser Zusammenhang wird im folgenden erläutert.¹ Weitergehende Überlegungen auf der Basis von Ordnungsfluktuationen der Zwischengitteratome werden in Abschnitt 2.5 angestellt.

Abb. 2.3 zeigt schematisch am Beispiel einer kubischen Perowskit-Struktur Zwischengitterplätze, die Atome in Wirtskristallen einnehmen können. Alle eingezeichneten Plätze sind Oktaeder-Plätze und haben tetragonale Symmetrie. Die verschieden bezifferten Plätze unterscheiden sich jedoch dahingehend, ob das nächsten benachbarte Atom in Richtung der x-Achse, y-Achse oder z-Achse liegt (siehe u. a. [Gre73, Hel85]). Mit anderen Worten: Sie unterscheiden sich darin, wie der

¹Die Zwischengitteratome können auch als Punktdefekte des Kristallgitters aufgefaßt werden. Überlegungen analog zu denen dieses Abschnitts können auch für andere Typen von Punktdefekten angestellt werden.

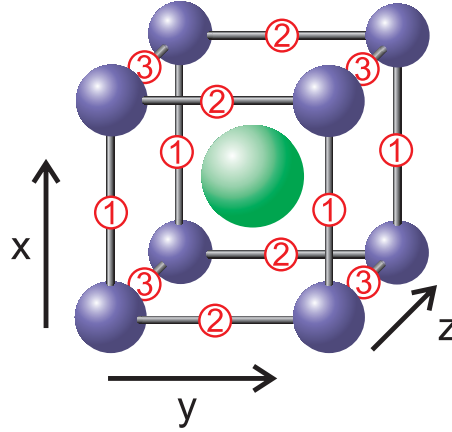


Abbildung 2.3: Einheitszelle eines kubischen Perowskit-Gitters mit Zwischengitterplätzen (rot). Die mit unterschiedlichen Ziffern markierten Plätze unterscheiden sich bezüglich der Richtung, in der die nächstbenachbarten Wirtsgitteratome liegen.

Oktaeder, den die benachbarten Atome bilden, in Relation zu den Kristallachsen orientiert ist. Diese Eigenschaft wird im folgenden als Orientierung des Zwischengitterplatzes bezeichnet.

Häufig sind die Zwischengitterplätze nicht vollständig besetzt (siehe z.B. für SrTiO_x [Pow76], weitere Substanzen in [Hel85]). Die Besetzung eines Zwischengitterplatzes durch ein Atom hat eine Dehnung des Wirtsgitters zur Folge. Anschaulich kann man dies damit erklären, daß das Zwischengitteratom die umgebenden Wirtsgitteratome aus ihrer Position verschiebt. In vielen Fällen ist diese Dehnung von der Orientierung des Zwischengitterplatzes abhängig (siehe z.B. [Now72]). Beim Beispiel der Perowskit-Struktur (Abb. 2.3) werden näherliegende Wirtsgitteratome stärker verschoben als weiter entfernte. Ein Atom auf einem mit 1 bezifferten Platz dehnt den Kristall in erster Linie in x -Richtung, ein Atom auf einem mit 2 oder 3 bezifferten Platz entsprechend in y - bzw. z -Richtung.

Zur quantitativen Beschreibung der Gitterdehnung führt man den sog. λ -Tensor ein. Die durch alle Zwischengitteratome verursachte makroskopische Dehnung $\epsilon_{ij}^{(\text{ZGA})}$ setzt sich aus den Beiträgen der verschiedenen Zwischengitterplatztypen p zusammen [Now72]:²

$$\epsilon_{ij}^{(\text{ZGA})} = \sum_p \lambda_{ij}^{(p)} \cdot c_p \quad (2.17)$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit c_p ist dabei der Anteil der Zwischengitterplätze

²Unter verschiedenen Zwischengitterplatztypen versteht man in diesem Zusammenhang auch Zwischengitterplätze, die sich nur bezüglich ihrer Orientierung unterscheiden. D. h. im Beispiel der Perowskit-Struktur (Abb. 2.3) hat man drei verschiedene Zwischengitterplatztypen.

vom Typ p je Einheitszelle³, der besetzt ist. $\lambda_{ij}^{(p)}$ gibt also die Dehnung an, die durch die Atome auf Zwischengitterplätzen des Typs p verursacht wird. Dies wird noch deutlicher, wenn man (2.17) zu

$$\lambda_{ij}^{(p)} = \frac{\partial \epsilon_{ij}^{(\text{ZGA})}}{\partial c_p} \quad (2.18)$$

umformt. Der λ -Tensor ist wie ϵ_{ij} symmetrisch und kann folglich auf Hauptachsen transformiert werden:

$$\lambda_{ij}^{(p)} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

Beim Beispiel der Perowskit-Struktur haben die Zwischengitterplätze tetragonale Symmetrie, daher sind zwei der Spurkomponenten des λ -Tensors gleich (z.B. für $p = 1$: $\lambda_2 = \lambda_3$).

Wird an den Kristall eine äußere Spannung angelegt, so wechselwirken die Zwischengitteratome mit dem Dehnungsfeld der externen Spannung, da sie selbst eine Dehnung hervorrufen. Die resultierende Änderung des chemischen Potentials der Atome auf den Plätzen vom Typ p $\Delta\mu^{(p)}$ ergibt sich aus (2.17) [Now72]:

$$\Delta\mu^{(p)} = -v_0 \sum_{ij} \lambda_{ij}^{(p)} \sigma_{ij} \quad (2.20)$$

v_0 ist das Volumen je Einheitszelle.⁴ Wird z. B. das Perowskit-Gitter (Abb. 2.3) in z -Richtung gedehnt, dann ändern sich die chemischen Potentiale um jeweils $\Delta\mu^{(p)}$. Da in diesem Beispiel die Zwischengitteratome das Kristallgitter aufweiten, werden die mit 3 bezifferten Plätze energetisch günstiger, die mit 1 und 2 bezifferten werden ungünstiger.⁵

Als Folge der Änderung der chemischen Potentiale findet eine Umpopulation unter den Zwischengitterplätzen statt. Die Umpopulation geschieht durch Sprünge der Zwischengitteratome von Platz zu Platz. Die Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten c_p in (2.17) führt zu einer Änderung der durch die Zwischengitteratome verursachten makroskopischen Dehnung $\epsilon_{ij}^{(\text{ZGA})}$. Diese Änderung der Dehnung wird

³Diese Normierung von c_p auf die Einheitszelle weicht von der in [Now72] verwendeten Normierung ab. In der Literatur sind unterschiedliche Normierungen gebräuchlich, die λ -Tensoren ändern sich dabei gegenüber [Now72] jeweils um einen konstanten Faktor. Die hier verwendete Normierung ist für das in dieser Arbeit untersuchte System am sinnvollsten.

⁴Wie bei der Normierung von c_p weicht auch die Definition von v_0 von der in [Now72] verwendeten Notation ab.

⁵Besondere Erwähnung verdient hier die Doppelfunktion des λ -Tensors: Mit ihm kann erstens nach (2.17) die durch Zwischengitteratome verursachte Dehnung und zweitens nach (2.20) die Änderung des chemischen Potentials der Zwischengitteratome durch eine äußere Spannung ermittelt werden.

als Zusatzdehnung beobachtet. Die Sprünge erfolgen jedoch nicht instantan, sondern sind i. d. R. zeitlich verzögert. Daher tritt die Zusatzdehnung als anelastische Relaxation auf. Diese Relaxation wird, wie bereits erwähnt, durch eine Relaxationsstärke und eine Relaxationszeit charakterisiert. Die Differenz zwischen unrelaxierten und relaxierten elastischen Suszeptibilitäten ΔS_{ij} – und damit die Relaxationsstärke $\Delta S_{ij}/S_{ij,U}$ – kann aus den λ -Tensoren bestimmt werden (siehe [Now72] und als Beispiel Abschnitt 3.3).⁶

Um aus der makroskopischen Relaxationszeit τ die mikroskopische Sprungrate Γ (reziproke mittlere Verweilzeit) der Zwischengitteratome zu berechnen, ist ein Sprungmodell notwendig. Das bedeutet, man muß wissen oder annehmen, welche Plätze besetzt werden und zwischen welchen Plätzen die Sprünge erfolgen. Nimmt man für das Beispiel der Perowskit-Struktur (Abb. 2.3) an, daß Sprünge nur zu den nächsten Nachbarplätzen erfolgen, daß die Besetzungswahrscheinlichkeiten c_p klein gegen 1 sind und daß die Zwischengitteratome nicht miteinander wechselwirken, so erhält man die Beziehung [Now72]:

$$\tau = \frac{2}{3\Gamma} \quad (2.21)$$

τ hat also in diesem Fall die Größenordnung der mittleren Verweilzeit. Dies ist beispielsweise bei kleinen Konzentrationen von in Metallen gelöstem Wasserstoff der Fall. Bei dem in dieser Arbeit untersuchten System wechselwirken die Zwischengitteratome dagegen stark (siehe Abschnitt 3.3).

Die Umpopulation und damit die Relaxation kann nur auftreten, wenn nicht alle λ_i gleich sind,⁷ da sonst alle $\Delta\mu^{(p)}$ gleich sind.

2.5 Anelastische Relaxation und Ordnungsfuktuationen von Zwischengitteratomen

Die im letzten Abschnitt vorgestellten Zusammenhänge zwischen anelastischer Relaxation und den Diffusionssprüngen von Zwischengitteratomen können weiter vertieft werden. Die Verteilung der Atome auf die Zwischengitterplätze im thermodynamischen Gleichgewicht zeigt – wie alle thermodynamischen Gleichgewichtszustände – Fluktuationen. In diesem Abschnitt wird erläutert, wie diese Fluktuationen der Ordnung der Zwischengitteratome mit der anelastischen Relaxation zusammenhängen. Diese Überlegungen sind für diese Arbeit von Bedeutung, da aus dem elastischen Verhalten Rückschlüsse auf die Ordnungsfuktuationen des Sauerstoffs in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ gezogen werden.

⁶Der λ -Tensor selbst kann durch Messungen an wohlorientierten Einkristallen bestimmt werden.

⁷Das bedeutet, daß der Zwischengitterplatz keine kubische Symmetrie haben darf (vgl. (2.19)).

Der Dehnungszustand eines Festkörpers unterliegt Fluktuationen. Die Korrelationsfunktion $\langle \epsilon(t)\epsilon(t=0) \rangle$ beschreibt diese Fluktuationen der Dehnung ϵ im Gesamtvolumen V in der Zeit t im Rahmen der klassischen Statistik (siehe z. B. [Lan87]). Wie in Gleichung (2.6) zu sehen, reagiert ein Festkörper im Rahmen der Elastizitätstheorie auf eine elastische Spannung mit einer dazu proportionalen Dehnung. Im Fall einer solchen linearen Antwort kann der Imaginärteil der elastischen Suszeptibilität J_2 mit dem Fluktuations-Dissipations-Theorem aus der Korrelationsfunktion der Dehnung ermittelt werden [Lan87]:⁸

$$J_2(\omega) = \frac{\omega V}{2k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \epsilon(t)\epsilon(t=0) \rangle e^{i\omega t} dt \quad (2.22)$$

Hieraus läßt sich der Realteil der Suszeptibilität J_1 mittels einer KRAMERS-KRONIG-Relationen berechnen [Lan87]:

$$J_1(\omega) - J_U = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{J_2(\omega')\omega'}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (2.23)$$

Der anelastische Anteil der Suszeptibilität δJ ist durch

$$\delta J = \frac{V}{2k_B T} \langle \epsilon^2(t) \rangle \quad (2.24)$$

gegeben [Lan87]. Auf diese Weise ergibt sich aus der Größe der Fluktuationen die Relaxationsstärke. Die Korrelationsamplitude $\langle \epsilon^2(t) \rangle$ ist dabei unabhängig von der Zeit t . Die Relaxationszeit ist identisch mit der Korrelationszeit der Fluktuationen.

Nach Gleichung (2.17) ergeben sich aus einer Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zwischengitterplätze Änderungen der Dehnung. Aufgrund dieser Beziehung sind die Fluktuationen der Besetzungswahrscheinlichkeiten streng mit den Fluktuationen der Dehnung gekoppelt. Entsprechend können die Gleichungen (2.22) bis (2.24) auf die Fluktuationen der Ordnung von Zwischengitteratomen übertragen werden.

2.6 Thermisch aktivierte Relaxationen

Im folgenden soll die Temperaturabhängigkeit der Inneren Reibung diskutiert werden. Die Betrachtungen werden zunächst auf den Fall eines *standard anelastic solid* beschränkt.

⁸Das Volumen V taucht in den entsprechenden Gleichungen in [Lan87] nicht auf, da σ und ϵ , anders als die verallgemeinerte Kraft bzw. Systemantwort in [Lan87], dimensionsbehaftete Größen sind (vgl. [Wip96])

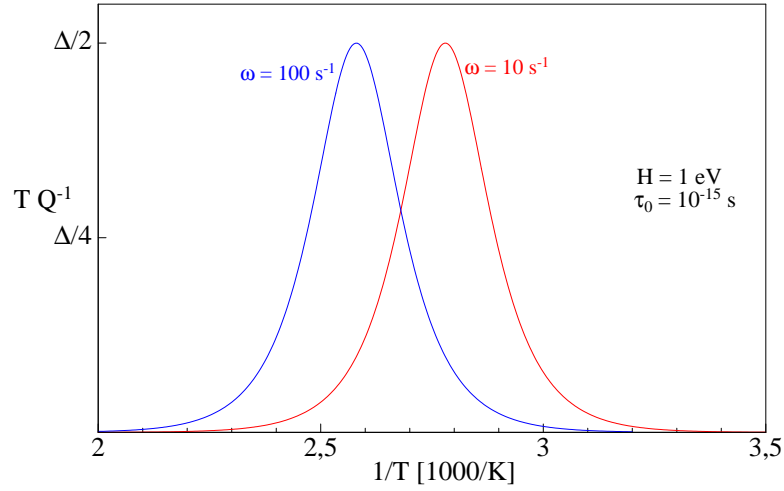


Abbildung 2.4: Der Verlauf von $T \cdot Q^{-1}$ nach (2.26) und (2.27) für den Fall, daß die Relaxationszeit einem ARRHENIUS-Gesetz (2.25) gehorcht. Die beiden dargestellten Kurven ergeben sich für verschiedene Frequenzen und demonstrieren die frequenzbedingte Verschiebung des Peaks entsprechend (2.28). Die zur Berechnung verwendeten Parameter sind in der Abbildung angegeben.

Sowohl die Relaxationszeit τ als auch die unrelaxierte Suszeptibilität J_U und die Relaxationsstärke Δ hängen von der Temperatur ab. Die stärkste Variation mit der Temperatur zeigt dabei τ . Häufig – so auch in dieser Arbeit – sind die mikroskopischen Ursachen der anelastischen Relaxation (s. Abschnitt 2.4) thermisch aktiviert. Die Relaxationszeit gehorcht dann oft näherungsweise einem ARRHENIUS-Gesetz (siehe z. B. [Now72]):

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{H/k_B T} \quad (2.25)$$

H ist die Aktivierungsenthalpie des Relaxationsprozesses, τ_0 entspricht der reziproken Anlauffrequenz, k_B ist die BOLTZMANN-Konstante. Die Relaxationsstärke Δ gehorcht im einfachsten Fall einem CURIE-Gesetz [Now72]:

$$\Delta \propto \frac{1}{T} \quad (2.26)$$

Sie ändert sich somit im Vergleich zur Relaxationszeit nur unwesentlich mit der Temperatur. In den meisten Fällen ist auch die Temperaturabhängigkeit von J_U vernachlässigbar.

Nimmt man J_U als konstant an und setzt (2.25) in (2.16) ein, so erhält man für die Innere Reibung [Now72]

$$Q^{-1}(T) = \Delta(T) \cdot \operatorname{sech} \left(\ln(\omega \tau_0) + \frac{H}{k_B T} \right)$$

$$= \Delta(T) \cdot \operatorname{sech}\left(\frac{H}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M}\right)\right) \quad (2.27)$$

wobei

$$T_M = -\frac{H}{k_B \ln(\omega\tau_0)} \quad (2.28)$$

die Temperatur der maximalen Inneren Reibung ist. Nimmt man vereinfachend an, die Frequenz ω sei konstant, so beschreibt $T \cdot Q^{-1}$ nach (2.26) und (2.27) eine DEBYE-Linie. Ihr Verlauf ist für ein Beispiel in Abb. 2.4 zu sehen. Sie ist in der Auftragung über T^{-1} symmetrisch um T_M^{-1} und hat eine Halbwertsbreite von

$$\text{FWHM}(T^{-1}) = 2,625 \cdot \frac{k_B}{H} \quad (2.29)$$

Ändert sich die Frequenz, so verschiebt sich die Glockenkurve entlang der T^{-1} -Achse entsprechend (2.28) (Abb. 2.4).

Dieses Temperaturverhalten eröffnet eine Möglichkeit zur Messung der Inneren Reibung, die auch in dieser Arbeit genutzt wurde. Im Prinzip läßt sich der Verlauf des Peaks der Inneren Reibung (2.16) sowohl als Funktion der Frequenz als auch als Funktion der Relaxationszeit erfassen. Wie in Abb. 2.2 zu sehen, muß man die jeweilige Größe um drei bis vier Größenordnungen variieren, um ein vollständiges Bild zu erhalten. Eine so große Variation der Frequenz ist in vielen Experimenten nicht möglich. Man kann jedoch bei einer thermisch aktivierten Relaxation stattdessen auch die Relaxationszeit variieren, indem man die Temperatur ändert.

Auf diese Weise gemessene Relaxationsspektren werden häufig – so auch in dieser Arbeit – auf der Basis von Gleichung (2.27) analysiert (siehe z. B. [Now72]). So liefert die Halbwertsbreite der DEBYE-Linie nach (2.29) die Aktivierungsenthalpie. Wird die Temperaturvariation zudem bei verschiedenen Frequenzen durchgeführt, so verschiebt sich die Linie gemäß (2.28). Da das Maximum bei $\omega\tau = 1$ auftritt, ist die Frequenz gleich der reziproken Relaxationszeit bei T_M . Eine Auftragung dieser Relaxationszeiten über T_M^{-1} in einer ARRHENIUS-Darstellung liefert dann die reziproke Anlauffrequenz τ_0 und – alternativ zur Bestimmung aus der Halbwertsbreite – die Aktivierungsenthalpie H (vgl. Abschnitt 5.4).

2.7 Spektren von Relaxationszeiten

Die bisherigen Überlegungen bezogen sich auf einen *standard anelastic solid*, d. h. es gab nur einen Relaxationsprozeß und nur eine Relaxationszeit. Viele Festkörper entsprechen jedoch nicht diesem einfachen Modell. Man hat vielmehr häufig Beiträge mehrerer Relaxationszeiten oder sogar eines ganzen Spektrums an Relaxationszeiten [Now72]. Dies gilt auch für das in dieser Arbeit untersuchte System. Die

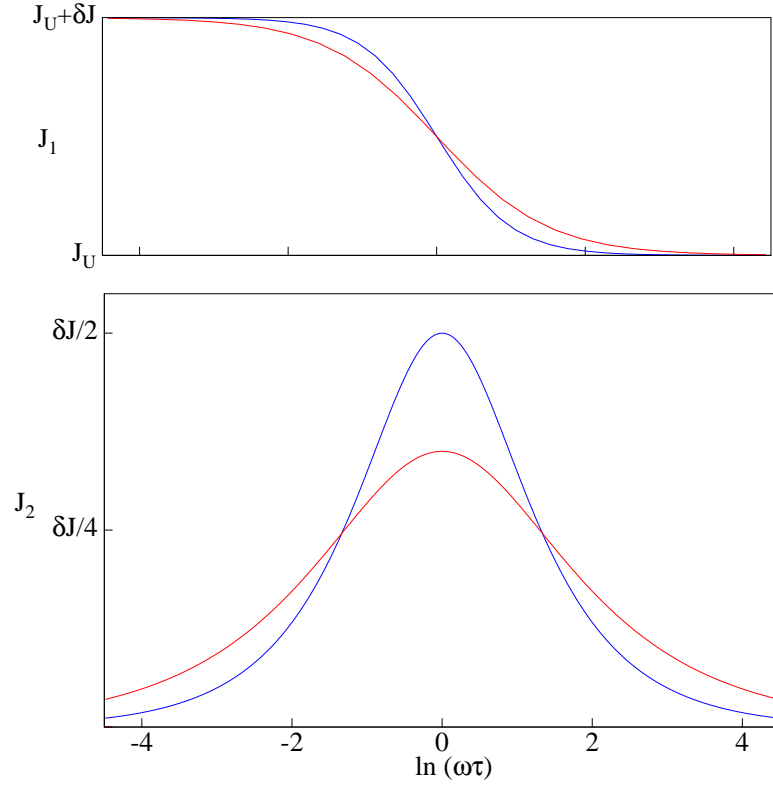


Abbildung 2.5: Vergleich der Verläufe der Suszeptibilitäten J_1 und J_2 mit einer Relaxationszeit (—) bzw. mit einem Spektrum von Relaxationszeiten (—). Die Verteilungsfunktion ist eine GAUSS-Verteilung über $\ln \tau$ um einen Mittelwert τ_M mit einer Breite von $\ln \tau_M/10$ und lediglich einer Aktivierungsenthalpie.

Ursachen solcher Spektren sind vielfältig. So können z. B. im Festkörper mehrere Relaxationsprozesse stattfinden oder die Parameter der mikroskopischen Relaxationen fluktuieren in Ort und Zeit.

Liegt ein Spektrum von Relaxationszeiten vor, so müssen die bisher diskutierten Gleichungen modifiziert werden. Das Spektrum wird durch eine Verteilungsfunktion $X(\ln \tau)$ charakterisiert. $X(\ln \tau) d(\ln \tau)$ ist der relative Beitrag des Intervalls zwischen $\ln \tau$ und $\ln \tau + d(\ln \tau)$ zum anelastischen Anteil der Suszeptibilität. Die Gleichungen (2.14) bzw. (2.15) gehen hiermit zu

$$J_1(\omega) = J_U + \delta J \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{X(\ln \tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau) \quad (2.30)$$

$$J_2(\omega) = \delta J \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{X(\ln \tau) \cdot \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau) \quad (2.31)$$

mit

$$\int_{-\infty}^{\infty} X(\ln \tau) d(\ln \tau) = 1 \quad (2.32)$$

über [Now72]. Abb. 2.5 zeigt den Einfluß eines Spektrums von Relaxationszeiten an einem Beispiel. Man erkennt, daß die J_2 -Linie verbreitert wird und einen kleineren Maximalwert hat; der J_1 -Verlauf wird flacher. Dieses prinzipielle Verhalten zeigt sich, wenn auch unterschiedlich stark ausgeprägt, unabhängig von der konkreten Verteilungsfunktion.

Die Auswertung von Messungen, in denen Spektren von Relaxationszeiten auftreten, gestaltet sich schwierig. Wie in [Now72] an einigen Beispielen demonstriert wird, ist der Verlauf von J nicht sehr sensitiv auf die konkrete Form der Verteilungsfunktion.⁹ I. d. R. ist es nicht möglich, aus Messungen der Inneren Reibung oder der anelastischen Relaxation $X(\ln \tau)$ zu rekonstruieren. Es werden daher zur Auswertung häufig *ad hoc*-Annahmen über die Verteilungsfunktion getroffen, d. h. man geht von einer bestimmten Funktion aus und ermittelt aus der Messung ihre Parameter (siehe auch Abschnitt 5.3).

Das Vorliegen einer Verteilung von Relaxationszeiten wirkt sich auch auf die in Abschnitt 2.6 vorgestellten Verfahren zur Bestimmung der mikroskopischen Parameter aus. Hat man z. B. eine Verteilung der τ_0 , aber nur eine Aktivierungsenthalpie H (wie in Abb. 2.5), so ist die DEBYE-Linie verbreitert, (2.29) liefert also einen zu kleinen Wert für H . Die Verschiebung der Linie mit der Frequenz ist jedoch davon unberührt und ein ARRHENIUS-Plot liefert eine korrekte Aktivierungsenthalpie sowie ein mittleres τ_0 . Hat man jedoch eine Verteilung der Aktivierungsenthalpie, so liefert auch ein ARRHENIUS-Plot allenfalls einen Mittelwert H_0 .

⁹So zeigt sich z. B. die J_2 -Linie sowohl bei einer Rechteckverteilung als auch bei einer GAUSS-Verteilung deutlich verbreitert. Unterschiede im J_2 -Verlauf sind zwischen den Verteilungen jedoch kaum feststellbar.

3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

In diesem Kapitel wird die in dieser Arbeit untersuchte Substanz $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ vorgestellt. Die oxydische Keramik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ existiert in nichtstöchiometrischer Zusammensetzung mit einem Sauerstoffgehalt je Formeleinheit x zwischen 6 und 7 (siehe z. B. [Jor87]). In Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffgehalt zeigt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ tetragonale und eine Reihe von rhombischen Kristallstrukturen, die in Abschnitt 3.1 vorgestellt werden. Die strukturellen Phasenübergänge sind verknüpft mit Ordnungs-Unordnungs-Prozessen der Sauerstoffatome. Ihre Diskussion in Abschnitt 3.2 konzentriert sich auf den rhombisch-tetragonalen Übergang. Sein Einfluß auf die Diffusionssprünge der Sauerstoffatome und die elastischen Eigenschaften wird in Abschnitt 3.3 dargestellt. Die dort diskutierten Ergebnisse sind Grundlage der Experimentauswertung in Kapitel 5.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist ein sehr gebräuchlicher Hochtemperatur-Supraleiter und daher von großer technischer Bedeutung. Supraleitung tritt nur in den rhombischen Phasen auf. Die Sprungtemperatur ist stark von der Sauerstoffkonzentration abhängig und hat ihr Maximum bei $x \approx 6,94$ mit 90,4 K [Buc90].

3.1 Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ wird schematisch in Abb. 3.1 dargestellt. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ hat eine Drei-Schichten-Perowskit-Struktur, d. h. die Einheitszelle besteht aus drei übereinander liegenden Perowskit-Einheitszellen, von denen zwei je ein raumzentriertes Bariumatom und eine ein raumzentriertes Yttriumatom besitzen. Das Kristallgitter ist in Abhängigkeit von Sauerstoffkonzentration x und Temperatur T tetragonal (Pmmm) oder rhombisch (P4/mmm) [And90, Jor90, Zai91, Sha93].¹ Den jeweiligen Strukturen entsprechen verschiedene Sauerstoffkonfigurationen in der sog. Cu(1)-Ebene (Abb. 3.1 unten), die im folgenden erläutert werden.

¹Beispiele für die Gitterparameter bei 25°C nach [And90]:

$x = 6,89$ (Pmmm): $a = 3,8186 \text{ \AA}$, $b = 3,8843 \text{ \AA}$, $c = 11,6777 \text{ \AA}$

$x = 6,18$ (P4/mmm): $a = 3,8581 \text{ \AA}$, $c = 11,8115 \text{ \AA}$

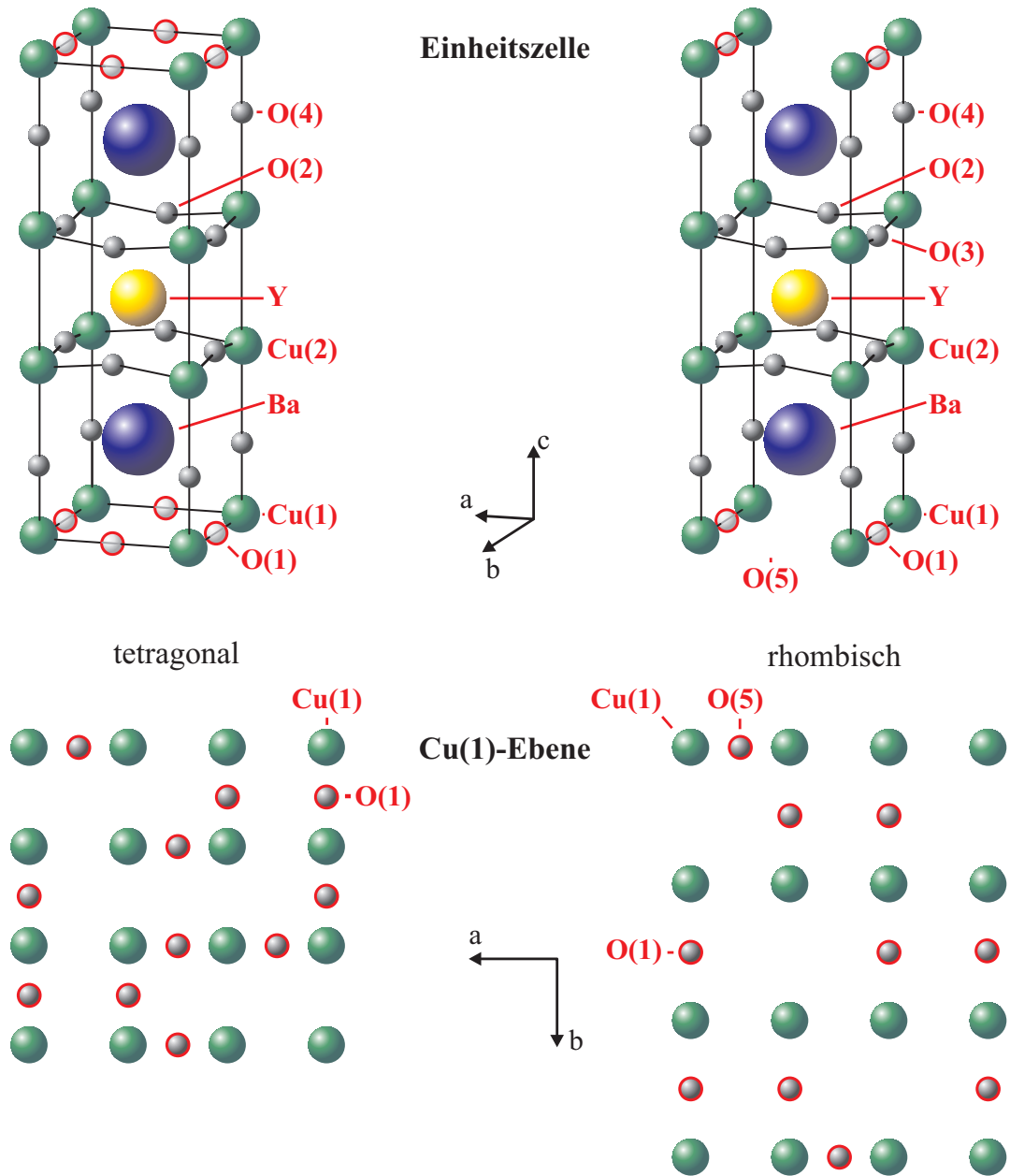


Abbildung 3.1: Einheitszelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und schematische Darstellung der Sauerstoffkonfigurationen in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene. Die Sauerstoffatome der $\text{Cu}(1)$ -Ebenen sind mit einem roten Rand markiert und entsprechend den Besetzungswahrscheinlichkeiten in der Einheitszelle transparent oder gar nicht dargestellt.

Die Cu(1)-Ebene liegt senkrecht zur c-Achse zwischen zwei Bariumebenen. In dieser Ebene besetzen die Sauerstoffatome zwei verschiedene Typen von Zwischengitterplätzen. Diese Zwischengitterplätze unterscheiden sich in der rhombischen Phase darin, ob die nächstbenachbarten Cu-Atome in Richtung der a-Achse (sog. O(5)- oder a-Plätze, kristallographische Position $(\frac{1}{2} \ 0 \ 0)$) oder der b-Achse (sog. O(1)- oder b-Plätze, kristallographische Position $(0 \ \frac{1}{2} \ 0)$) liegen. In der tetragonalen Phase sind die Gitterkonstanten a und b gleich [Jor87].

Es können zudem mehrere rhombische Phasen unterschieden werden, die verschiedene Überstrukturen in der Cu(1)-Ebene aufweisen: Wie in Abb. 3.1 zu erkennen bilden sich Cu-O-Ketten in Richtung der b-Achse. In der sog. OI-Phase befinden sich solche Ketten entlang jeder b-Achse, in der OII Phase nur entlang jeder zweiten b-Achse und so fort [Fon90, Liu95].

Die a- bzw. b-Plätze sind – wie in Abb. 3.1 unten schematisch dargestellt – nur zu einem Bruchteil durch Sauerstoffatome besetzt. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten werden im folgenden mit c_a bzw. c_b bezeichnet, die durchschnittliche Besetzungswahrscheinlichkeit mit $c = (c_a + c_b)/2$. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der übrigen Sauerstoffplätze weicht auch bei $x = 6$ nur unwesentlich von 1 ab [Sha93], daher kann $c = (x - 6)/2$ angenommen werden. Im tetragonalen Gitter sind die Konzentrationen c_a und c_b gleich, im rhombischen Gitter sind hingegen die b-Plätze mit größerer Wahrscheinlichkeit besetzt als die a-Plätze.²

Die Sauerstoffatome springen im wesentlichen zwischen den Plätzen der Cu(1)-Ebene, d. h. zwischen a- und b-Plätzen. Belegt wird dies z. B. durch Messungen der Selbstdiffusion und der chemischen Diffusion des Sauerstoffs [Rot91, Rou94]. Sie ergaben, daß die langreichweitige Diffusion in c-Richtung um viele Größenordnungen langsamer ist als in der Cu(1)-Ebene. Die große Zahl der Leerstellen in dieser Ebene macht dies auch plausibel, besonders wenn man bedenkt, daß die übrigen Zwischengitterplätze nahezu vollständig besetzt sind.

3.2 Der rhombisch-tetragonale Phasenübergang

Gegenstand dieser Arbeit ist der Einfluß des rhombisch-tetragonalen Phasenübergangs auf die Diffusionssprünge des Sauerstoffs. Dieser Übergang ist verknüpft mit einem Ordnungs-Unordnungs-Übergang der Sauerstoffatome der Cu(1)-Ebene (siehe z. B. [Sha93]). Ein möglicher Ordnungsparameter des strukturellen Übergangs ist proportional zur rhombischen Verzerrung $(b - a)/(b + a)$ des Gitters, ein möglicher Ordnungsparameter des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs ist proportional zur Differenz der Besetzungswahrscheinlichkeiten $(c_b - c_a)/(c_b + c_a)$. Untersuchungen von

²Man kann die rhombische Verzerrung anschaulich als Folge der abstoßenden Wechselwirkung zwischen O- und Cu-Atomen verstehen.

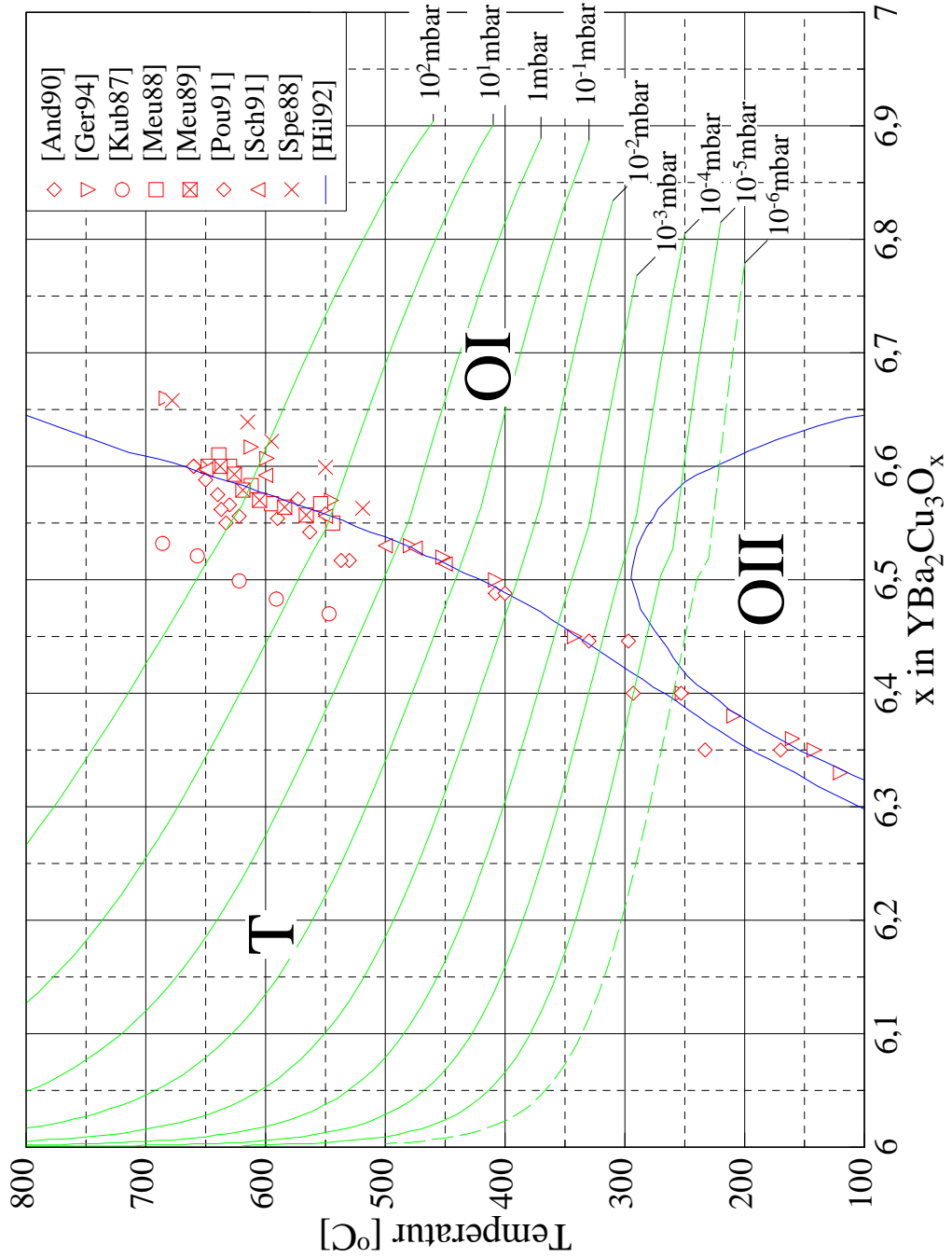


Abbildung 3.2: Strukturelles Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Dargestellt sind frühere Messungen der rhombisch-tetragonalen Phasengrenze (rot), theoretisch berechnete Phasengrenzen (—) nach HILTON *et al.* [Hil92] sowie Sauerstoff-Isobaren (—) nach SCHLEGER *et al.* [Sch91,Sch94] (gestrichelt der Bereich, der in den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten nicht mehr akkurat meßbar war). T bezeichnet die tetragonale Phase, OI und OII verschiedene rhombische Phasen.

SHAKED *et al.* [Sha93] belegen, daß diese beiden Parameter bei verschiedenen Temperaturen strikt zueinander proportional sind. In derselben Arbeit wird gezeigt, daß der Phasenübergang zumindest oberhalb von 300 °C kontinuierlich ist. Dies wird dadurch belegt, daß die rhombische Verzerrung im Rahmen der Meßgenauigkeit bei Annäherung an die Phasengrenze kontinuierlich gegen Null geht.

Eine theoretische Behandlung des Phasenübergangs setzt ein Modell der Wechselwirkungen der Sauerstoffatome in der Cu(1)-Ebene untereinander voraus. In der Literatur [Fon90, Fon92, Hil92, Liu95] ist hierfür das *asymmetric next-nearest-neighbor* ISING (ASYNNNI) Modell gebräuchlich. Dieses Modell berücksichtigt die Wechselwirkungen eines Sauerstoffatoms zu seinem nächstbenachbarten sowie zu den beiden Typen von übernächstbenachbarten Sauerstoffatomen.³ Die Wechselwirkungsenergie wird also aus drei Paarwechselwirkungsparametern bestimmt. In Abb. 3.2 ist ein Phasendiagramm dargestellt, das von HILTON *et al.* mit Monte-Carlo-Simulationen auf der Basis des ASYNNNI-Modells berechnet wurde [Hil92]. Bei dem gezeigten Ergebnis wurden die Wechselwirkungsparameter durch Anpassung der Phasengrenze an experimentelle Daten bestimmt. Diese Rechnung ergab nicht eindeutig einen kontinuierlichen Phasenübergang, allerdings werden im ASYNNNI-Modell langreichweitige Wechselwirkungen nicht berücksichtigt. Diese tragen etwa 10 % zur gesamten Wechselwirkungsenergie bei und machen den Phasenübergang tendenziell eher kontinuierlich [Wip94].

3.3 Elastisches Verhalten am Phasenübergang

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist der Einfluß des rhombisch-tetragonalen Phasenübergangs auf die Diffusionssprünge der Sauerstoffatome und die elastischen Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Theoretische Überlegungen hierzu auf der Basis eines *mean-field*-Ansatzes sind in [Bre94] zu finden. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in diesem Abschnitt vorgestellt. Sie werden in Kapitel 5 zur Auswertung der Experimente verwendet.

Bei der im Vergleich zu Monte-Carlo-Simulationen deutlich einfacheren *mean-field*-Rechnung wird die Wechselwirkung der Sauerstoffatome mit lediglich einem Wechselwirkungsparameter α modelliert. Der Beitrag der Wechselwirkung zum chemischen Potential der Sauerstoffatome auf den a- bzw. b-Plätzen in der Cu(1)-Ebene (vgl. (2.20)) ist dabei

$$\Delta\mu_{WW}^{(a)} = -\alpha \cdot (c_a - c) \qquad \Delta\mu_{WW}^{(b)} = -\alpha \cdot (c_b - c) \qquad (3.1)$$

³Die nächstbenachbarten Sauerstoffplätze eines a-Platzes sind b-Plätze, die übernächstbenachbarten sind a-Plätze. Diese unterscheiden sich darin, ob sich zwischen den übernächsten Nachbarn und dem erstgenannten a-Platz ein Cu-Atom befindet (Nachbar in a-Richtung) oder nicht (Nachbar in b-Richtung, vgl. Abb. 3.1 unten).

Man erhält hieraus als Bestimmungsgleichung für die Besetzungswahrscheinlichkeiten

$$\frac{c_a(1-c_b)}{c_b(1-c_a)} = \exp\left(\frac{2\alpha \cdot (c_a - c)}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

und als Temperatur des Phasenübergangs

$$T_c = \frac{\alpha \cdot c(1-c)}{k_B} \quad (3.3)$$

Für $T \geq T_c$ gilt $c_a = c_b = c$. Gleichung (3.3) beschreibt den experimentell gefundenen Verlauf der Phasengrenze qualitativ gut, wenn auch nicht so gut wie die Ergebnisse von HILTON *et al.* [Hil92].

Hieraus erhält man für die anelastische Relaxation der elastischen Suszeptibilität S_{ij} (VOIGTSche Notation)

$$\Delta S_{11} = \Delta S_{22} = -\Delta S_{12} = F_1 \cdot \frac{c(1-c) \cdot v_0 \cdot (\lambda_{11}^{(a)} - \lambda_{22}^{(a)})}{2k_B T} \quad (3.4)$$

Alle übrigen ΔS_{ij} sind Null. v_0 ist das Volumen der YBa₂Cu₃O_x-Einheitszelle von etwa 175 Å³ [Jor90]. $\lambda_{11}^{(a)}$ und $\lambda_{22}^{(a)}$ sind Elemente des λ -Tensors des a-Platzes, wie er in Abschnitt 2.4 eingeführt wurde. Für die a- bzw. b-Plätze in YBa₂Cu₃O_x ergeben sich folgende λ -Tensoren:

$$\lambda_{ij}^{(a)} = \begin{bmatrix} \lambda_{11}^{(a)} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{22}^{(a)} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{33}^{(a)} \end{bmatrix} \quad \lambda_{ij}^{(b)} = \begin{bmatrix} \lambda_{22}^{(a)} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{11}^{(a)} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{33}^{(a)} \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

Frühere Messungen ergaben einen Wert von $\lambda_{11}^{(a)} - \lambda_{22}^{(a)} \approx 0,019$ [Zai91, Sha93]. Die kritische Funktion F_1 ist gegeben durch

$$F_1 = \frac{T}{\frac{T}{2} \cdot \left(\frac{c(1-c)}{c_a(1-c_a)} + \frac{c(1-c)}{c_b(1-c_b)} \right) - T_c} \quad (3.6)$$

Der Verlauf dieser Kurve ist für das Beispiel $c = 0,25$ in Abb. 3.3 dargestellt.

Zum besseren Verständnis dieses Ergebnisses betrachtet man den Elastizitätsmodul E , der Meßgröße der in dieser Arbeit verwendeten Meßmethode ist (siehe Abschnitt 4.1). Hier einige Beispiele, wie sich E in der tetragonalen Phase für verschiedene Richtungen aus den elastischen Konstanten zusammensetzt [Now72]:

$$E_{\langle 100 \rangle}^{-1} = E_{\langle 010 \rangle}^{-1} = S_{11} \quad (3.7)$$

$$E_{\langle 001 \rangle}^{-1} = S_{33} \quad (3.8)$$

$$E_{\langle 110 \rangle}^{-1} = \frac{1}{2} \left((S_{11} + S_{12}) + \frac{S_{66}}{2} \right) \quad (3.9)$$

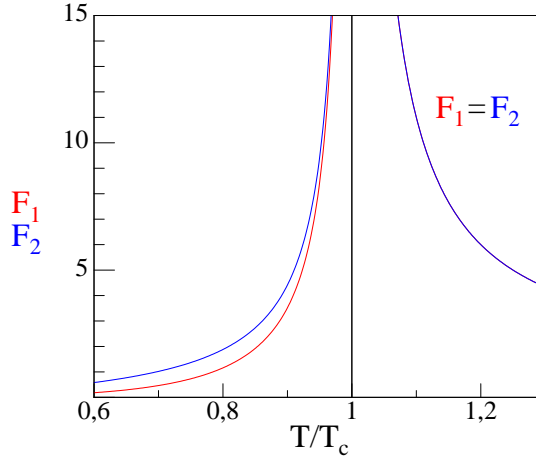


Abbildung 3.3: Verlauf der kritischen Funktionen F_1 und F_2 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die dargestellten Kurven ergeben sich für $c = 0,25$, was einer Sauerstoffkonzentration von $x = 6,5$ entspricht.

Für den anelastischen Anteil von E erhält man aus Gleichung (3.4):

$$\Delta \left(E_{\langle 100 \rangle}^{-1} \right) = \Delta \left(E_{\langle 010 \rangle}^{-1} \right) = \Delta S_{11} \quad (3.10)$$

$$\Delta \left(E_{\langle 110 \rangle}^{-1} \right) = \Delta \left(E_{\langle 001 \rangle}^{-1} \right) = 0 \quad (3.11)$$

Aus den Gleichungen (3.4), (3.6) und (3.10) ergibt sich, daß die Relaxationsstärke in $\langle 100 \rangle$ - bzw. $\langle 010 \rangle$ -Richtung an der Phasengrenze divergiert. Das bedeutet, daß die Suszeptibilität $J = E^{-1}$ in diesen Richtungen ebenfalls divergiert bzw. der Elastizitätsmodul E gegen Null geht. In der Umgebung des Phasenübergangs zeigt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ also bereits bei kleinen Spannungen eine sehr große anelastische Zusatzdehnung.

Ein solches Verhalten wird in Analogie zum Ferromagnetismus als ferroelastisch bezeichnet [Geb80, Sal90]. Ursache des Divergierens der elastischen Suszeptibilität ist das Divergieren der Amplitude der Fluktuationen der Sauerstoffordnung in der Cu(1)-Ebene am Phasenübergang. Der Zusammenhang zwischen den Fluktuationen und der elastischen Suszeptibilität wurde bereits in Abschnitt 2.5 erläutert. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zeigt durch die rhombische Verzerrung die für einen ferroelastischen Übergang notwendige Symmetriebrechung. Da die Symmetriebrechung nur die Cu(1)-Ebene betrifft, divergiert die elastische Suszeptibilität auch nur für Richtungen in dieser Ebene (z. B. $\langle 100 \rangle$). Für $T \geq T_c$ vereinfacht sich F_1 zu $T/(T - T_c)$, wodurch die Relaxationsstärke ein CURIE-WEISS-Verhalten zeigt, wie es auch für Ferromagnetismus typisch ist.

Auch die Relaxationszeit τ wird durch den Phasenübergang beeinflusst. Für hin-

reichend kleine Dehnungen gilt

$$\tau = F_2 \cdot \tau^{(\alpha=0)} \quad (3.12)$$

mit

$$F_2 = F_1 \cdot \frac{c(1-c)}{\sqrt{c_a c_b (1-c_a)(1-c_b)}} \quad (3.13)$$

$\tau^{(\alpha=0)}$ ist die Relaxationszeit bei Vernachlässigung der Sauerstoff-Sauerstoff-Wechselwirkung und damit des Phasenübergangs. Hierfür kann z. B. (2.25) angesetzt werden. Der Verlauf von F_2 ist in Abb. 3.3 dargestellt. Für $T \geq T_c$ ist F_2 identisch mit F_1 . Man sieht direkt, daß auch die Relaxationszeit am Phasenübergang divergiert. Dieses Verhalten wird als *critical slowing-down* bezeichnet [Geb80].

Die Divergenz der makroskopischen Relaxationszeit bedeutet aber keineswegs eine Verlangsamung der mikroskopischen Diffusionssprünge der Sauerstoffatome. Vielmehr ist es ein kollektiver Effekt der springenden Sauerstoffatome. Ihre Sprünge sind mit Annäherung an den Übergang zunehmend korreliert, d. h. die Korrelationszeit der Fluktuationen der Sauerstoffatome in der Cu(1)-Ebene divergiert. Eine anelastische Zusatzdehnung als Antwort auf eine äußere Spannung erfordert aber eine Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten, also eine Änderung der Sauerstoffordnung. Durch die Korrelation der Sprünge erfolgt die Änderung nicht so schnell, wie das mit unkorrelierten Sprüngen der Fall wäre, was eine Erhöhung der Relaxationszeit zur Folge hat.

Die Beschreibung der Sauerstoff-Sauerstoff-Wechselwirkung mit einem *mean-field*-Ansatz bedeutet natürlich eine starke Vereinfachung. Die, wie bereits erwähnt, experimentell gefundenen Cu-O-Ketten sowie Überstrukturen der Sauerstoffordnung in den Phasen OII etc. (siehe Abschnitt 3.1) treten in diesem Modell nicht auf. Diese Phänomene sind jedoch für die Diffusionssprünge der Sauerstoffatome durchaus von Bedeutung. So haben z. B. die Cu-O-Ketten eine attraktive Wechselwirkung mit einzelnen Sauerstoffatomen und verändern dadurch die Besetzungswahrscheinlichkeiten derart, daß die Einzelatome bevorzugt Plätze in den Ketten besetzen. Darüber hinaus kommt es in den rhombischen Phasen zur Bildung von Domänen (Zwillingsbildung). Das Wandern von Domänengrenzen als Folge äußerer Spannung – analog zum Wandern von BLOCH-Wänden bei magnetischer Ordnung – sollte sich in den anelastischen Eigenschaften als zusätzliche Relaxation niederschlagen. Sowohl die genannten Ordnungsphänomene als auch Domänen treten in Monte-Carlo-Simulationen auf der Basis des ASYNNNI-Modells auf (siehe z. B. [Hil92]). Diese Arbeiten liefern allerdings keine so detaillierten Ergebnisse für die elastischen Eigenschaften, wie sie in diesem Abschnitt vorgestellt wurden. Da die genannten Phänomene zudem in der tetragonalen Phase nicht auftreten, sind die vorgestellten Ergebnisse zumindest in dieser Phase gut verwendbar. Die Auswirkungen insbesondere der Domänen auf die Relaxation in der rhombischen Phase wird bei der Auswertung der Meßergebnisse (Kapitel 5) ausführlich diskutiert.

3.4 Polykristallmittelung der elastischen Eigenschaften

Die in Abschnitt 3.3 diskutierten Gleichungen beschreiben das elastische Verhalten eines Einkristalls. Wie jedoch in Kapitel 4 noch eingehender erläutert wird, wurden die Messungen mit polykristallinen Proben durchgeführt. Dies war ein Kernproblem dieser Arbeit. Um das im vorhergehenden Abschnitt vorgestellte Modell mit den Messungen vergleichen zu können, mußte eine Polykristallmittelung der Modellfunktionen durchgeführt werden.

Die im folgenden vorgestellte Mittelung des Elastizitätsmoduls E wurde bei der Auswertung der Messungen für Anpassungen an die Meßkurven mit χ^2 -Fits verwendet. Wie noch in den Kapiteln 4 und 5 erläutert wird, ist es hierfür ausreichend, nur relative Änderungen des gemittelten Moduls zu betrachten. Es genügt daher, wenn man wie im folgenden einen zum mittleren Modul proportionalen Term erhält.

Eine Mittelung elastischer Eigenschaften ist i. d. R. nicht allgemein, sondern nur für zwei Grenzfälle möglich (siehe z. B. [Now72]). Der erste Grenzfall ist die REUSS-Mittelung. Hierbei führt man eine Orientierungsmittelung der Suszeptibilität J aus:

$$\langle \epsilon \rangle = \langle J \rangle \cdot \sigma = \langle E^{-1} \rangle \cdot \sigma \quad (3.14)$$

Dies entspricht einer Mittelung der Dehnungen bzw. einer elastischen Reihenschaltung von Kristalliten verschiedener Orientierung. Diese Behandlung ist jedoch für das betrachtete System nicht sinnvoll, da E^{-1} z. B. in $\langle 100 \rangle$ -Richtung divergiert (vgl. (3.10)), so daß auch der Mittelwert divergiert. Dies entspricht einem beliebig dehnbaren Polykristall. Man findet jedoch keinen beliebig dehnbaren Polykristall, da dies durch ein Netzwerk der Kristallite verhindert wird, die in Richtung der Spannung nicht beliebig dehnbar sind.

Der zweite Grenzfall, die VOIGT-Mittelung, ist eine Orientierungsmittelung des Elastizitätsmoduls E :

$$\langle \sigma \rangle = \langle E \rangle \cdot \epsilon \quad (3.15)$$

Dies entspricht einer Mittelung der Spannungen bzw. einer elastischen Parallelschaltung von Kristalliten verschiedener Orientierung. Dies spiegelt eher das in unserem Fall zu beobachtende Verhalten wider, da der Modul für einzelne Orientierungen (z. B. $\langle 100 \rangle$, vgl. (3.10)) gegen Null geht, so daß der Mittelwert sinkt, jedoch von Null verschieden bleibt. Der Körper wird also weicher, aber nicht beliebig dehnbar. Aus diesem Grund wurde die VOIGT-Mittelung als Näherung der Orientierungsmittelung verwendet.

Die Ergebnisse der Mittelung für diese beiden Grenzfälle sind in der Literatur für tetragonale [Now72, Nye76] und für rhombische Kristalle [Mei66] zu finden. Es handelt sich dabei jedoch um eine ideale Mittelung, d. h. jede mögliche Orientierung

der Kristallite ist gleich wahrscheinlich. Die Moduln bzw. Suszeptibilitäten jeder Raumrichtung tragen dann mit demselben Gewicht zum Mittelwert bei. Wie in Kapitel 4 noch erläutert wird, waren die verwendeten Polykristalle jedoch nicht in diesem Sinne ideal. Vielmehr hatten die Proben durch die Größe der Kristallite und die geringe Probendicke eine Textur, d. h. bestimmte Orientierungen der Kristallite waren wahrscheinlicher als andere. Die Mittelung für Polykristalle mit Textur kann prinzipiell berechnet werden, die Textur der verwendeten Proben war jedoch nicht bekannt.⁴

Bei der Ausführung der VOIGT-Mittelung wurde die Textur daher durch Einführung eines freien Parameters berücksichtigt: Der Mittelwert setzt sich aus einer Summe von Elastizitätsmoduln mit unbekannten Koeffizienten zusammen. Viele dieser Moduln (wie z. B. $E_{\langle 110 \rangle}$, siehe Abschnitt 3.3) zeigen keine Anelastizität und sind frequenzunabhängig. Sie können daher zu einer Konstanten zusammengefaßt werden. Die übrigen Moduln (wie z. B. $E_{\langle 100 \rangle}$) zeigen Anelastizität und gehen am Phasenübergang gegen Null. Aus den in Abschnitt 3.3 vorgestellten Ergebnissen des *mean-field*-Ansatzes folgt, daß alle anelastischen Suszeptibilitäten S_{11} , S_{22} und S_{12} dieselbe Relaxationszeit und -stärke haben. Daher können auch alle Moduln, die anelastisches Verhalten zeigen, zu einem Summanden zusammengefaßt werden. Für den Mittelwert des Elastizitätsmoduls erhält man dann:

$$\langle E \rangle \propto \underbrace{\left(1 + \frac{\Delta S_{11}/S_{11,U}}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\omega \tau \cdot \Delta S_{11}/S_{11,U}}{1 + \omega^2 \tau^2} \right)^{-1}}_{\propto S_{11}^{-1} = E_{\langle 100 \rangle}} + D \quad (3.16)$$

Der erste Summand steht stellvertretend für alle Moduln, die anelastisches Verhalten zeigen. $\Delta S_{11}/S_{11,U}$ ist die zugehörige Relaxationsstärke, $S_{11,U}$ die unrelaxierte Suszeptibilität. τ ist die in unserem Modell divergierende Relaxationszeit, ω ist die Schwingungsfrequenz. Der zweite Summand D ist der Beitrag der Moduln, die kein anelastisches Verhalten zeigen. Wäre die Textur einer Probe bekannt, so könnte er exakt berechnet werden. Er hat für verschiedene Proben unterschiedliche Werte und wird im folgenden als Mittelungsparameter bezeichnet.

Dieser Ansatz ist sehr allgemein und unabhängig von der Symmetrie des Kristallgitters. Notwendige Voraussetzung ist jedoch, daß für alle Richtungen, die anelastisches Verhalten zeigen, Relaxationsstärke und -zeit identisch sind. Dies ist, wie Gleichung (3.4) zeigt, in unserem Modell der Fall.

⁴Zudem streuen die Literaturangaben zu Werten der Elastizitätsmoduln stark, was eine exakte Berechnung des Mittelwerts (für einen der genannten Grenzfälle) zusätzlich erschwert.

4 Experimentelle Methoden

Ziel der Experimente war es, den Einfluß des rhombisch-tetragonalen Phasenübergangs auf die Diffusion der Sauerstoffatome und damit auf das anelastische Verhalten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in Anelastizitätsexperimenten zu untersuchen. Die für diesen Zweck neu gebaute Apparatur wird in Abschnitt 4.2 vorgestellt. Sie arbeitet nach dem im folgenden Abschnitt vorgestellten *vibrating-reed*-Prinzip. Bei dieser Methode ist die Meßgröße der komplexe Elastizitätsmodul E der Probe.

Mit dem verwendeten Versuchsaufbau waren Schwingungsfrequenzen zwischen 50 und etwa 2000 Hz bei Temperaturen zwischen 25 und 1100 °C möglich. Ein zentrales Problem war das bei hohen Temperaturen in Vakuum auftretende Ausgasen des Sauerstoffs. Um dies zu unterbinden, wurde die Apparatur mit einem Druckregelsystem für Gasatmosphären von Drücken zwischen 10^{-5} und 10^2 mbar (10^{-3} bis 10^4 Pa) ausgestattet. Dieses erlaubt zudem erstmals bei Messungen der Inneren Reibung, die Probe *in situ* mit Gas zu beladen. Sämtliche Funktionen der Anlage sind computergesteuert, was weitgehend automatisierte Messungen zuläßt.

Die Herstellung der polykristallinen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben wird in Abschnitt 4.3 beschrieben.

4.1 Die *vibrating-reed*-Technik

Zur Messung der Inneren Reibung sind unterschiedliche experimentelle Methoden gebräuchlich. Hierbei werden die Proben zu resonanten oder subresonanten Schwingungen angeregt oder hochfrequente Schallwellen in der Probe erzeugt [Now72]. Für die auch in dieser Arbeit untersuchten resonanten Schwingungen regt man Proben in Lamellenform zu Torsions- oder Biegeschwingungen oder Flächenmoden von Proben in Scheibenform an. Diese verschiedenen Methoden sind für jeweils verschiedene Frequenzen geeignet und untersuchen zum Teil unterschiedliche elastische Moduln [Now72].

Die hier besprochenen Experimente wurden mit der *vibrating-reed*-Methode durchgeführt. Hierbei wird eine lamellenförmige Probe an einem Ende eingespannt und am freien Ende zu Biegeschwingungen angeregt. Abb. 4.1 stellt einen solchen

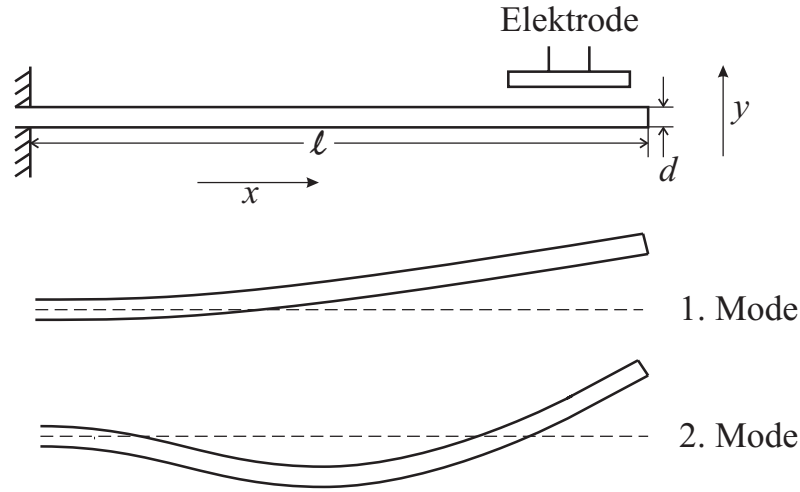


Abbildung 4.1: Schema eines *vibrating-reed*-Aufbaus. Eine lamellenförmige Probe der Dicke d und der freischwingenden Länge ℓ führt hierbei Biegeschwingungen in y -Richtung aus. Die Elektrode dient der Anregung und Detektion der Probenschwingung, ihre Funktion wird in Abschnitt 4.2 erläutert. Die beiden unteren Skizzen zeigen die ersten beiden Schwingungsmoden der Lamelle.

Aufbau schematisch dar. Es bilden sich diskrete Schwingungsmoden mit verschiedenen Resonanzfrequenzen aus. Die Probe wird dabei vor allem auf der Ober- bzw. Unterseite der Lamelle in x -Richtung abwechselnd gestaucht bzw. gedehnt. Da nur Dehnungen und keine Scherungen auftreten, wird bei dieser Methode das Schwingungsverhalten des komplexen Elastizitätsmoduls E in x -Richtung (Abb. 4.1) bestimmt. Die Anregung erfolgt häufig bei der Resonanzfrequenz einer Mode, der Frequenzbereich liegt typischerweise zwischen 50 Hz und einigen kHz.

Im folgenden wird davon ausgegangen, daß die Probe eine erzwungene, gedämpft-harmonische Oszillation ausführt, die durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$\ddot{y} + \frac{\dot{y}}{\tau_d} + \omega_0^2 y = A_0 \cos(\omega t) \quad (4.1)$$

Hierbei ist y die Auslenkung der Probe an einem bestimmten Ort x , τ_d die Dämpfungskonstante, ω_0 die Resonanzfrequenz, A_0 die Anregungsamplitude, ω die Anregungsfrequenz und t die Zeit.

Die bei den durchgeführten Experimenten verwendeten Proben hatten eine rechteckige Form mit der Dicke d , der Breite b und einer freischwingenden Länge ℓ

($d \ll b \ll \ell$).¹ Bei dieser Form hat die Lamelle eine Resonanzfrequenz von [Now72]

$$\omega_0 = \frac{2\alpha_n^2 d}{\sqrt{3} \ell^2} \sqrt{\frac{\operatorname{Re}\{E\}}{\rho}} \quad (4.2)$$

Die Resonanzfrequenz ist dabei die Frequenz, bei der die Dehnung eine Phasenverschiebung von $\pi/2$ gegenüber der Spannung hat. ρ ist die Dichte der Probe, α_n ist eine von der angeregten Mode abhängige Zahl. Für die erste Mode hat man z. B. $\alpha_1 = 0,93755$, für die zweite $\alpha_2 = 2,3471$ [Now72]. Sind alle anderen Größen bekannt, kann mit (4.2) aus der Resonanzfrequenz der Realteil des Elastizitätsmoduls in x -Richtung ermittelt werden.

Wie in Abb. 4.1 angedeutet, biegt sich die Probe nicht gleichmäßig. Bei allen durchgeführten Messungen wurde ausschließlich die erste Mode angeregt. In diesem Fall ist die Dehnung in der Nähe der Einspannung besonders stark. Die gemessenen Eigenschaften beziehen sich demzufolge vor allem auf den Teil der Probe, der in der Nähe der Einspannung liegt. Die maximale Dehnung erfährt die Probe dabei an der Oberfläche mit

$$\epsilon_{max} = \frac{2\alpha_n^2 d Y_0}{\ell^2} \quad (4.3)$$

wobei Y_0 die maximale Auslenkung an der Lamellenspitze ist. Diese maximale Dehnung sollte im Experiment 10^{-5} nicht überschreiten.

Die Dämpfung der Schwingung wird üblicherweise durch die Güte

$$Q = \omega_0 \tau_d \quad (4.4)$$

charakterisiert. Die reziproke Güte Q^{-1} ist identisch mit dem im Abschnitt 2.3 eingeführten Tangens des Verlustwinkels und der Inneren Reibung²

$$Q^{-1} = \tan(\varphi) = \frac{\operatorname{Im}\{J\}}{\operatorname{Re}\{J\}} = -\frac{\operatorname{Im}\{E\}}{\operatorname{Re}\{E\}} \quad (4.5)$$

Bei der *vibrating-reed*-Methode gibt es zwei Möglichkeiten, die reziproke Güte zu bestimmen. Das auch in dieser Arbeit verwendete Verfahren besteht in der Bestimmung der Breite der Resonanzlinie. Hierbei wird z. B. bei konstanter Anregungsamplitude die Anregungsfrequenz variiert und die Probenamplitude gemessen. Anschließend wird die Resonanzfrequenz ω_0 und die Halbwertsbreite der Resonanzlinie

¹Es ist nicht prinzipiell notwendig, daß die Probe rechteckig ist. Es erleichtert jedoch die Auswertung, wenn zumindest die Flächen senkrecht zur Schwingungsrichtung planparallel sind. Die Bedingung $d \ll b \ll \ell$ stellt sicher, daß die Schwingungen in andere Raumrichtungen deutlich andere Resonanzfrequenzen haben und somit nicht stören.

²Wie bereits in Kapitel 2 ausgeführt, besteht zwischen dem Elastizitätsmodul E und der elastischen Suszeptibilität J der Zusammenhang $E = J^{-1}$.

$\Delta\omega$ bestimmt, in der vorliegenden Arbeit konkret durch die Anpassung einer LORENTZ-Linie an die Meßwerte. Aus diesen Werten ergibt sich die Innere Reibung

$$Q^{-1} = \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \quad (4.6)$$

Dieses Verfahren ist vor allem für höhere Innere Reibung ($Q^{-1} \geq 10^{-3}$) gut geeignet, da bei geringerer Inneren Reibung die zum Einschwingen notwendige Zeit sehr lang ist, was bei der Messung zu inakzeptablen Wartezeiten führt.³

Alternativ zu diesem ersten Verfahren kann die Dämpfungskonstante τ_d direkt gemessen werden. Hierzu wird die Probe bei ihrer Resonanzfrequenz zu Schwingungen angeregt und die Anregung abgeschaltet. Beim anschließenden Ausschwingen der Probe fällt die Schwingungsamplitude mit der Zeitkonstanten $2\tau_d$ ab. Aus Gleichung (4.4) kann so die Innere Reibung Q^{-1} bestimmt werden. Dieses Verfahren ist gut für niedrigere Innere Reibung ($Q^{-1} \leq 10^{-3}$) geeignet, da bei größerer Innerer Reibung die Schwingungsamplitude zu schnell abfällt, als daß die Dämpfungskonstante verläßlich bestimmt werden könnte.

Mit diesen beiden Verfahren sind Werte der Inneren Reibung zwischen etwa 3×10^{-1} und 10^{-6} meßbar. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Meßapparatur (Abschnitt 4.2) fällt der Maximalwert mit steigender Frequenz, da bei höheren Frequenzen die Resonanzlinie einen größeren Frequenzbereich umfaßt und so eher Artefakte wie z. B. Fremdresonanzen auftreten können. Im Übergangsbereich um etwa 10^{-3} sind beide Verfahren gleichwertig und liefern dieselben Ergebnisse.

4.2 Experimenteller Aufbau

Zur Bestimmung der Inneren Reibung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ wurde eine Anlage für Messungen mit der *vibrating-reed*-Technik (Abschnitt 4.1) entworfen und gebaut. Diese Anlage besteht, wie in Abb. 4.2 zu sehen, im wesentlichen aus drei Baugruppen: die Anregung und Detektion der Probenschwingung zur Messung der Inneren Reibung, die Temperaturregelung und die Druckregelung. Diese Baugruppen werden im folgenden vorgestellt.

Das verwendete Prinzip zur Anregung und Detektion der Probenschwingung wurde bereits in früheren Arbeiten z. B. von WELLER *et al.* [Wel87] oder SCHMIDT *et al.* [Sch92] realisiert. Hierbei wird die lamellenförmige Probe einseitig zwischen zwei Metallbacken eingespannt. Parallel zum freien Ende der Probe befindet sich eine Elektrode (Abb. 4.1). Durch Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen Probe

³So ergibt sich z. B. aus einer Inneren Reibung von $Q^{-1} = 10^{-3}$ und einer Frequenz von 100 Hz eine Einschwingzeit von etwa einer halben Minute, bei $Q^{-1} = 10^{-4}$ erhöht sich die Einschwingzeit bereits auf 5 Minuten.

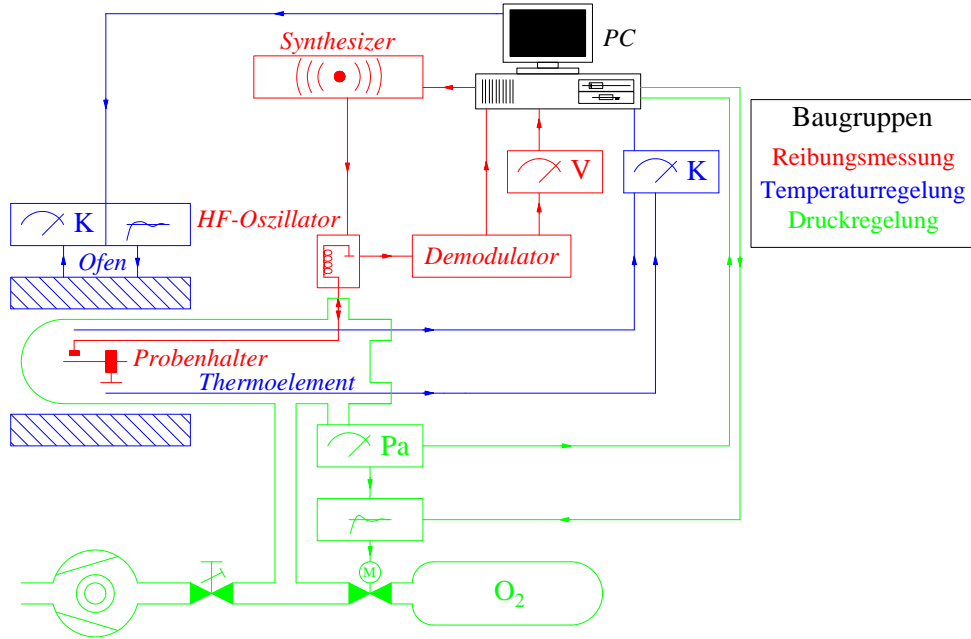


Abbildung 4.2: Schema des experimentellen Aufbaus.

und Elektrode wird das freie Ende der Probe von der fest installierten Elektrode elektrostatisch angezogen. Oszilliert die elektrische Spannung, so oszilliert auch die anziehende Kraft auf die Probe und diese wird so zu Biegeschwingungen angeregt.

Die oszillierende Spannung besteht jedoch nicht nur aus einer reinen Sinus-Wechselspannung $U_{AC} \cdot \sin(\omega t)$, vielmehr wird zusätzlich eine deutlich größere konstante Spannung U_{DC} angelegt. Die diesbezüglichen Überlegungen werden in Anhang A ausgeführt. Durch eine derartige Spannung wirken auf die Probe drei Kräfte mit unterschiedlichen Frequenzen: Die größte ist proportional zu U_{DC}^2 und konstant, die zweite ist proportional zu $U_{DC} \cdot U_{AC}$ und oszilliert mit ω , die kleinste ist proportional zu U_{AC}^2 und oszilliert mit 2ω . Wählt man U_{AC} klein genug, so ist der dritte Beitrag vernachlässigbar und auf die Probe wirkt eine mit ω oszillierende Gesamtkraft. Bei den durchgeführten Experimenten lag U_{DC} bei 200 V und U_{AC} typischerweise bei 10 V.

Die Resonanzfrequenz der Probe ergibt sich bei diesem Aufbau aus der Geometrie und dem Elastizitätsmodul. Die verwendete Anlage ermöglicht Frequenzen zwischen 50 und etwa 2000 Hz. Eine Änderung dieser Frequenz ist gemäß (4.2) durch unterschiedlich langes Einspannen der Probe oder unterschiedliche Probenstärke möglich.⁴ Die Probe wurde so eingespannt, daß sie horizontal schwang.

⁴Eine weitere Möglichkeit zur Senkung der Frequenz, die jedoch nicht verwendet wurde, ist die Anbringung einer Masse am frei schwingenden Probenende [Now72].

Zur Detektion der Probenbewegung wird ein Verfahren verwendet, daß bereits von BORDONI *et al.* [Bor47] vorgeschlagen wurde. Probe und Elektrode bilden einen Kondensator, dessen Kapazität von ihrem Abstand zueinander abhängt. Diese Kapazität wird gemessen, indem der Kondensator Teil eines hochfrequenten Schwingkreises (Detektionsoszillator) ist. Die Resonanzfrequenz dieses Schwingkreises hängt von der Kapazität ab, so daß durch die Bewegung der Probe ein frequenzmoduliertes Signal erzeugt wird. Die in Abb. 4.1 dargestellte Elektrode erfüllt also eine Doppelfunktion: die Anregung der Probenschwingung und ihre Detektion.

Der in den Experimenten verwendete Detektionsoszillator arbeitet bei einer mittleren Frequenz von ca. 95 MHz. Das frequenzmodulierte Signal wird mit einem Demodulator in ein zur Probenbewegung proportionales, niederfrequentes Signal umgewandelt. Dieses zeichnet der Meßrechner mit einer Analog-Digital-Wandlerkarte bei einer maximalen Abtastrate von 50 kHz auf. So kann eine exponentiell abklingende Probenschwingung aufgenommen und hieraus, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, die Innere Reibung bestimmt werden. Alternativ mißt ein Digitalvoltmeter die Amplitude des Signals. Auf diese Weise kann bei verschiedenen Anregungsfrequenzen und konstanter Anregungsamplitude die Probenamplitude ermittelt und so eine Resonanzlinie aufgenommen werden. Aus Resonanzfrequenz und Halbwertsbreite ergibt sich nach (4.6) die Innere Reibung. Wegen der geringen Abtastrate eignet sich das Voltmeter im Gegensatz zur Analog-Digital-Wandlerkarte nicht dazu, eine exponentiell abklingende Probenschwingung aufzunehmen.

Bei der Wahl des optimalen Abstands zwischen Probe und Elektrode sind zwei Aspekte zu berücksichtigen. Zum einen ist der Abstand ausschlaggebend für die Empfindlichkeit der Messung der Probenbewegung. Je geringer der Abstand ist, desto höher ist die Empfindlichkeit. Zum anderen muß der Abstand groß gegenüber der Auslenkung der Probe sein, damit die Änderung der Hochfrequenz des Detektionsoszillators und damit das Meßsignal proportional zur Probenbewegung ist. Es kann jedoch während der Messung durch thermische Ausdehnung oder durch eine Verformung der Probe bei einem Phasenübergang zu einer Änderungen des Abstands kommen. Um den Abstand auch bei hohen Temperaturen bequem optimieren zu können, wurde die Elektrode so konstruiert, daß sie durch ein Handrad außerhalb der Probenkammer justiert werden kann.

Frühere Messungen der Inneren Reibung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ wurden in Vakuum durchgeführt [Xie89, Zan89, Tal90, Cos91, Can91, Bon92, Can92, Sei92, Woi93, Bon95]. Ein wesentliches Problem dabei war, daß oberhalb einer Temperatur von etwa 300 °C die Beweglichkeit des Sauerstoffs in der Probe so groß ist, daß diese während der Untersuchung beträchtliche Sauerstoffmengen an das Vakuum abgibt. Als Folge des unkontrollierten Sauerstoffverlusts konnten die Messungen nicht bei wohldefinierten Sauerstoffkonzentrationen durchgeführt werden.

Dieses Problem wurde bei den hier vorgestellten Experimenten eliminiert, indem die Probe in einem Quarzglas-Rohr einer geregelten Sauerstoffatmosphäre (übliche

Reinheit von 99,998 %) ausgesetzt wurde. Die Regelung erfolgt dabei, indem zum einen permanent Sauerstoff über ein Drosselventil abgepumpt und zum anderen die für den gewünschten Druck notwendige Sauerstoffmenge über ein gesteuertes Ventil zugeführt wird (Abb. 4.2). Die Messung des Drucks erfolgt durch Kapazitätsmeßköpfe, wodurch sie unabhängig von der Gasart ist. Mit der dynamischen Druckregelung ist es möglich, Drücke zwischen 100 und 10^{-5} mbar einzustellen. Der Fehler des Drucks liegt oberhalb von 10^{-2} mbar bei 10^{-5} mbar zzgl. 1,2 ‰ der Anzeige. Unterhalb von 10^{-2} mbar wird die Empfindlichkeit der Meßköpfe erhöht, so daß der Fehler des Drucks bei 10^{-6} mbar zzgl. 1,2 ‰ der Anzeige liegt. Ist der Solldruck zeitlich konstant, so liegt das Regelspiel unter 1 ‰.

Ein Vorteil der geregelten Atmosphäre ist die Vermeidung eines unkontrollierten Sauerstoffverlusts. Des weiteren ist es nun möglich, die Sauerstoffkonzentration der Proben *in-situ* zu verändern. Dadurch müssen die Proben nicht mehr zur Beladung aus- und wieder eingebaut werden, was die Vergleichbarkeit der Messungen deutlich verbessert. Ein Nachteil der Gasatmosphäre ist eine zusätzlich auftretende viskose Reibung. Diese *äußere* Reibung erhöht die Dämpfung und kann die Messung der Inneren Reibung verfälschen. Bei den durchgeführten Messungen lag diese äußere Reibung jedoch bereits für 10 mbar im Bereich des Untergrunds der Inneren Reibung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ von 10^{-2} . Unterhalb von 1 mbar war kein Einfluß der Atmosphäre auf die Dämpfung des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mehr meßbar. Ein weiteres Problem ist die Aggressivität des heißen Sauerstoffs. Dies schränkt die Wahl der Materialien zum Bau eines Probenstabs stark ein. Die verwendeten Probenstäbe wurden daher aus hoch korrosionsbeständigen Materialien gefertigt; Verwendung fanden die Keramiken Al_2O_3 und Stenon, die Edelstähle Inconell 617 und PM 2000 sowie Platin.

Zur Steuerung der Temperatur befinden sich Probenstab und Quarzglas-Rohr in einem Rohrofen. Um Störungen durch ein von den Heizwendeln induziertes elektromagnetisches Feld zu vermeiden, wurde der Heizdraht bifilar gewickelt. Die erreichbaren Temperaturen liegen zwischen Zimmertemperatur und etwa 1100 °C. Im Bereich der Probe beträgt die räumliche Variation der Temperatur weniger als 1,0 °C, das Regelspiel beträgt an der Probe weniger als 0,2 °C. Die Temperatur der Probe wird mit zwei NiCr-NiAl-Thermoelementen gemessen. Die Meßungenauigkeit der Thermoelemente beträgt laut Spezifikation maximal 1,75 °C unterhalb von 333 °C bzw. 0,5 % oberhalb von 333 °C. Der gemessene Unterschied zwischen den beiden Thermoelementen betrug jedoch stets weniger als 0,5 °C.

4.3 Probenpräparation und -charakterisierung

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben waren gesinterte Polykristalle. Da die physikalischen Eigenschaften dieses Materials unter anderem

von den Herstellungsbedingungen abhängen, wird im folgenden die Präparation der verwendeten Proben ausführlicher beschrieben.

Erster Schritt war die Herstellung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Pulver. Hierbei wurde ein stöchiometrisches Pulvergemisch von Y_2O_3 (99,9% Reinheit), BaCO_3 (99%) und CuO (99%) in einer Vorreaktion bei 950°C 24 Stunden lang an Luft in einem Al_2O_3 -Tiegel gesintert und anschließend langsam mit etwa $1^\circ\text{C}/\text{min}$ abgekühlt. Die so entstandene $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Masse wurde dann in einem Achatmörser zu feinem Pulver zermahlen. Zur besseren Homogenisierung wurde dieser Temper- und Mahlvorgang mehrmals wiederholt. Anhand von RÖNTGEN-Pulverdiffraktogrammen wurde das Ergebnis überprüft.

In einem zweiten Arbeitsschritt wurde das Pulver mit einem Druck von etwa 400 bar zu Barren ($45\text{ mm} \times 5,6\text{ mm} \times 5,6\text{ mm}$) gepreßt. Die Presslinge wurden zur Steigerung ihrer Festigkeit erneut 24 Stunden bei 950°C an Luft gesintert. Die so erzeugten Polykristalle hatten bei Zimmertemperatur Dichten zwischen 4,31 und $4,42\text{ g/cm}^3$, was etwa 67 bis 69 % der Dichte von massiven $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Einkristallen entspricht.

In einem letzten Arbeitsschritt wurden die Presslinge zu Lamellen verschiedener Dicken (0,35 bis 1,95 mm) zersägt.⁵ Diese Lamellen wurden abschließend 24 Stunden bei 950°C im Sauerstoffstrom getempert, um Rückstände des beim Sägevorgang verwendeten Öls zu beseitigen.

4.4 Durchführung der Experimente

Die im folgenden beschriebenen Messungen wurden an mehreren polykristallinen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben unterschiedlicher Dicke durchgeführt. Um für jede Probe verschiedene Resonanzfrequenzen zu ermöglichen, wurden sie jeweils mit unterschiedlicher frei schwingender Länge ℓ eingespannt. Es wurde dabei ausschließlich die erste Schwingungsmode der Lamellen angeregt, da bei höheren Moden die Amplitude der Probenschwingung zu klein für eine gute Detektion war. Die so erreichten Frequenzen lagen um 100, 450 und 1600 Hz. Dabei war es nicht möglich, an einer einzigen Probe alle angegebenen Frequenzen anzuregen. Die Innere Reibung wurde stets aus der Breite der Resonanzlinie ermittelt, da sie bei allen Messungen über 5×10^{-4} lag. Die Messungen um 1600 Hz waren durch apparative Einflüsse stark verrauscht.

Es wurden zunächst Messungen bei konstanten Sauerstoffdrücken von 5, 0,5 und 0,05 mbar vorgenommen. Hierzu wurden die Proben zunächst 24 h bei 700°C dem jeweiligen Druck ausgesetzt, um die Einstellung der Gleichgewichts-Sauerstoffkonzentration zu gewährleisten. Anschließend wurde die Innere Reibung bei kontinuierlich fallender bzw. steigender Temperatur ($18^\circ\text{C}/\text{h}$) gemessen.

⁵Diese unterschiedlichen Dicken dienten der Erzeugung unterschiedlicher Resonanzfrequenzen.

Durch die Variation der Temperatur bei konstantem Druck ändert sich bei Temperaturen oberhalb von etwa 300 °C die Sauerstoffkonzentration der Proben. Diese kann aus den in Abb. 3.2 dargestellten Isobaren ermittelt werden. Die Isobaren wurden mit einem Computerprogramm von P. R. SCHLEGER berechnet. Dieses Programm setzt ein ISING-Modell um, das in [Sch94] detailliert erläutert wird. Die so berechneten Sauerstoff-Isobaren stimmen sehr gut mit experimentell ermittelten Daten [Lin89, Meu89, Sch91] verschiedener Gruppen überein.

Darüber hinaus wurde versucht, Messungen bei konstanten Konzentrationen von $x = 6,30, 6,35, 6,40, 6,45, 6,50$ und $6,55$ durchzuführen. Auch hierzu wurden die Proben zunächst 24 h bei 700 °C einem entsprechenden Sauerstoffdruck ausgesetzt. Bei der anschließenden Messung der Inneren Reibung wurden Temperatur und Druck simultan verändert, um die Sauerstoffkonzentration zu erhalten.

Um den für die jeweilige Konzentration notwendigen Druck zu bestimmen, wurde das Computerprogramm von P. R. SCHLEGER so modifiziert und in die Experimentsteuerung integriert, daß während der Messungen durch automatische Regelung des Sauerstoffdrucks bestimmte Sauerstoffkonzentrationen eingestellt bzw. gehalten werden können. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 4.3 die so berechneten Isoquoten, d. h. Linien gleicher Sauerstoff-Konzentration x im p-T-Diagramm, dargestellt. In dieser Graphik wird auch ein Beispiel für den tatsächlichen Druckverlauf während eines Experiments gezeigt. Der sich aus der Abweichung des tatsächlichen Drucks vom Solldruck ergebende Konzentrationsfehler war stets kleiner als 0,005.

Bei den Messungen mit Konzentrationen von 6,5 und 6,55 wurde die Temperatur nicht kontinuierlich verändert, sondern ein spezielles Verfahren angewandt, um sicherzustellen, daß die Messung im Konzentrationsgleichgewicht stattfand. Hierzu wurde die Temperatur um jeweils 20 °C verändert und nach Erreichen der jeweiligen Temperatur permanent die Inneren Reibung gemessen, bis die Meßwerte einen Gleichgewichtswert erreichten. Dabei war zu beobachten, daß die Abweichungen vom Gleichgewichtswert bereits kurz nach der Temperaturänderung vernachlässigbar waren. Dieser Fakt läßt die Interpretation zu, daß bei einer Änderung des Drucks mit der Temperatur entsprechend der berechneten Isoquoten die Sauerstoffkonzentration der Proben im Prinzip konstant blieb. Dies kann somit als Indiz für die Zuverlässigkeit der berechneten Isoquoten gelten. Die oben beschriebene Methode mit diskreten Temperaturschritten wurde daher bei späteren Messungen bei anderen Konzentrationen als zu aufwendig verworfen. Bei den Messungen an Proben mit Konzentrationen von 6,3 bis 6,45 wurde die Temperatur kontinuierlich mit 36 °C/h variiert und parallel der zugehörige Gleichgewichtsdruck eingestellt.

Nach Abschluß der Messungen wurden die Proben gemahlen und RÖNTGEN-Diffraktogramme der Pulver angefertigt. Diese wurden mit in [Far88] veröffentlichten Spektren verglichen, um auf diese Weise die Sauerstoffkonzentration zu ermitteln. Diese Methode läßt im Bereich von $x = 6,25$ bis 6,4 Konzentrationsbestimmungen mit einer Genauigkeit von etwa $\Delta x = \pm 0,02$ zu, im Bereich von

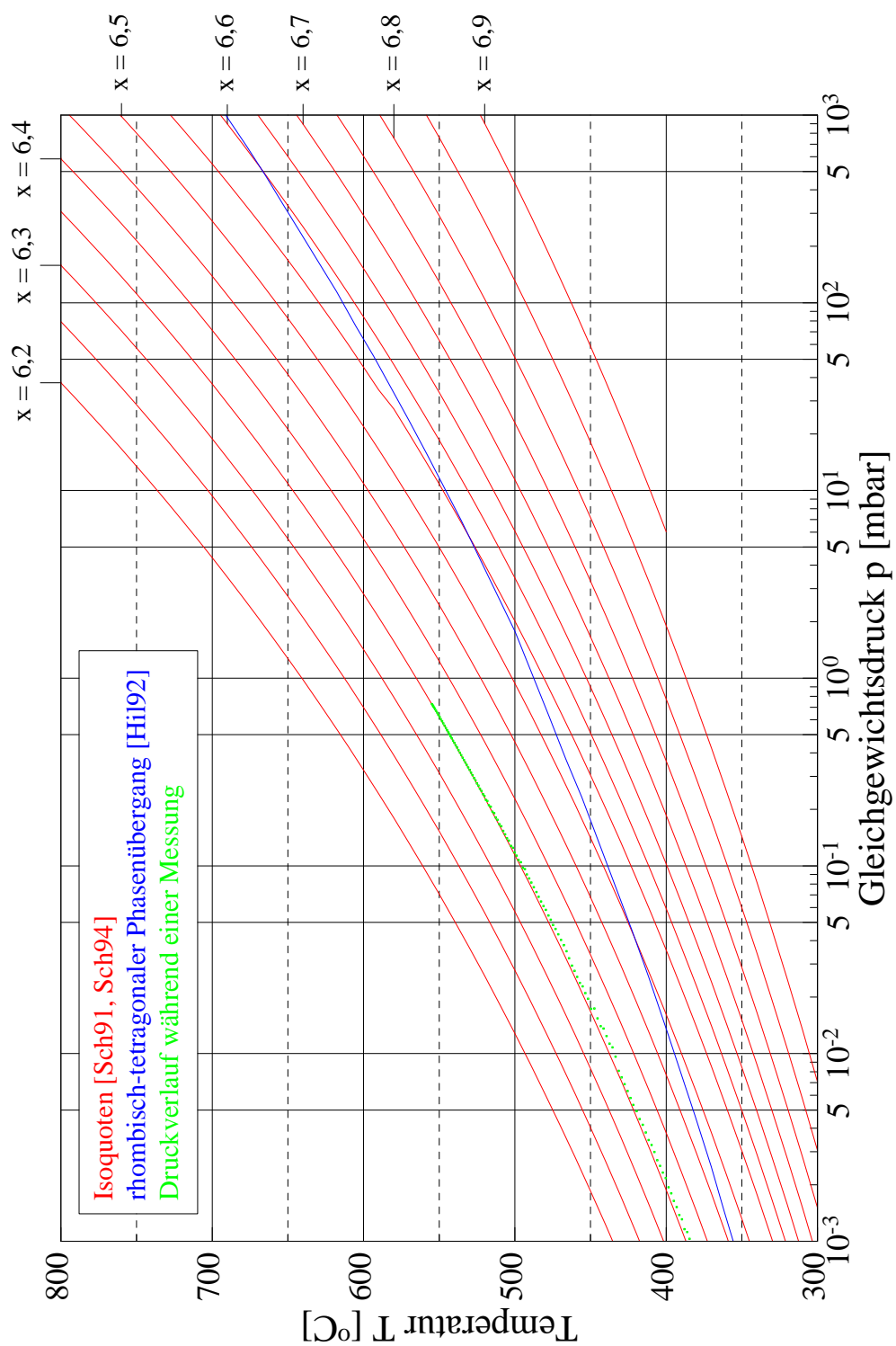


Abbildung 4.3: Nach SCHLEGER *et al.* [Sch94] berechnete Isoquoten.

$x = 6,4$ bis $6,8$ liegt die Genauigkeit bei etwa $\Delta x = \pm 0,05$. Im Rahmen dieses Fehlers stimmten die gewünschten mit den ermittelten Konzentrationen überein. Allerdings beschränkt sich diese Aussage auf die Konzentrationen, die die Proben am Ende der Messungen hatten.

Um den Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Messungen besser einschätzen zu können, wurde auch versucht, Messungen mit einer Sauerstoffkonzentration von $x = 6,0$ (und damit ohne Sauerstoff in der Cu(1)-Ebene) durchzuführen. Hierzu wurde die Probenkammer während der Experimente evakuiert. Eine RÖNTGEN-Strukturanalyse ergab jedoch, daß die so präparierten Proben nicht mehr aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bestanden.

Bei den vorgestellten Messungen wurden Peaks der Inneren Reibung mit ungewöhnlich hohen Maximalwerten bis zu 3×10^{-1} und einem recht hohen Untergrund zwischen 3×10^{-3} und 1×10^{-2} gefunden.⁶ Diese Werte stimmen mit den Ergebnissen früherer Messungen [Xie89, Zan89, Tal90, Cos91, Can91, Bon92, Can92, Sei92, Woi93, Bon95, Oza96] überein. Die Meßergebnisse werden im folgenden Kapitel 5 ausführlich diskutiert.

⁶Zum Vergleich: In Metallhydriden, bei denen die Innere Reibung auf die Relaxation von Wasserstoff zurückzuführen ist, findet man Peaks der Inneren Reibung mit Maximalwerten um 10^{-3} .

5 Auswertung der Meßdaten

Bei den durchgeführten Experimenten wurden Peaks der Inneren Reibung mit einem bemerkenswert großen Maximalwert bis zu $Q^{-1} = 3 \times 10^{-1}$ beobachtet. Ein Überblick über diese Messungen wird in Abschnitt 5.1 gegeben. Die Interpretation dieser Messungen im Hinblick auf Ferroelastizität und *critical slowing-down* ist jedoch ohne weitere Analyse nicht möglich. Zu diesem Zweck wurde das in Abschnitt 3.3 vorgestellte Modell des anelastischen Verhaltens auf der Basis eines *mean-field*-Ansatzes in ein Computerprogramm umgesetzt. Mit diesem Programm wurden die Modellparameter durch Anpassung an die Meßdaten bestimmt. Anwendung fand dabei die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (χ^2 -Fits) [Bev92]. Die Grundzüge des Programms und technische Details der Anpassungen werden in Abschnitt 5.2 erläutert. In Abschnitt 5.3 werden die Ergebnisse dieser Anpassungen diskutiert, in Abschnitt 5.4 werden die erzielten Ergebnisse mit den Resultaten früherer Arbeiten verglichen.

Ein zentrales Problem der Analyse der Daten war, daß die Messungen an polykristallinen Proben durchgeführt wurden. Wie bereits in Abschnitt 3.4 erwähnt, unterscheiden sich die Gewichte, mit denen die Elastizitätsmoduln E verschiedener Raumrichtungen zum gemessenen mittleren Modul $\langle E \rangle$ beitragen, bei verschiedenen polykristallinen Proben. Dies gilt insbesondere für Sintermaterialien mit vergleichsweise großen Kristalliten. Eine Folge ist, daß Messungen an verschiedenen Proben die gleiche Temperaturabhängigkeit aber unterschiedliche Relaxationsstärken zeigen. Derselbe Effekt ist bei Messungen an derselben Probe mit unterschiedlicher Einspannung zu finden. Dies ist plausibel, da bei den durchgeführten Experimenten im wesentlichen der Elastizitätsmodul nahe der Einspannung gemessen wird (vgl. Abschnitt 4.1). Wird die Probe in einem anderen Bereich eingespannt, so hat dies ähnliche Folgen wie die Verwendung einer anderen Probe. Dieser Problematik wurde bei der Datenanalyse durch die in Abschnitt 3.4 vorgestellte Orientierungsmittelung des Elastizitätsmoduls mit Einführung eines zusätzlichen Modellparameters Rechnung getragen. Angesichts dieses Aufwands bei der Datenanalyse wäre es wünschenswert gewesen, die Experimente mit Einkristallen durchzuführen. Es stehen dem Autor aber erst seit kurzer Zeit Einkristalle mit den experimentell notwendigen Abmessungen (Länge $\ell \geq 1$ cm) zur Verfügung.

Wie in Abschnitt 4.4 erläutert, wurden bei der Durchführung der Messungen

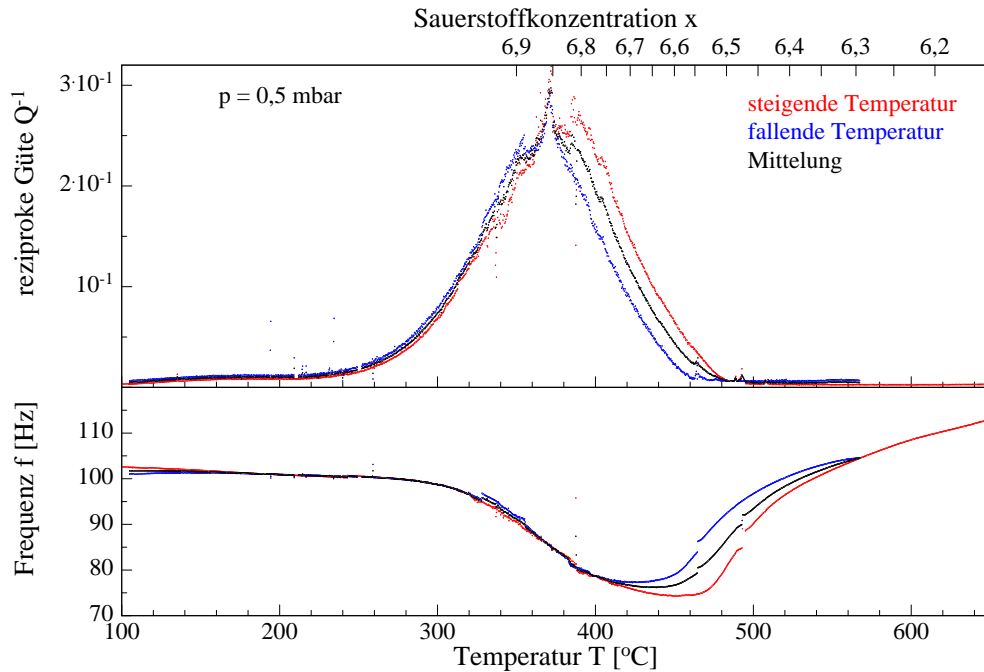


Abbildung 5.1: Vergleich zweier Messungen mit steigender bzw. fallender Temperatur. Zusätzlich ist die Mittelung zwischen diesen Kurven dargestellt. Die obere Skala gibt die aus Druck und Temperatur resultierende Sauerstoffkonzentration an (vgl. Abb. 3.2).

zwei Methoden verwendet. Zum einen wurde die Temperatur bei einem konstanten Druck der Sauerstoffatmosphäre variiert. Zum anderen wurde versucht, bei der Variation der Temperatur die Sauerstoffkonzentration durch geeignete Änderung des Drucks mit der Temperatur konstant zu halten. Diese Messungen werden im folgenden als Messungen mit konstanter Konzentration bezeichnet.

Bei den Messungen mit konstantem Druck zeigen die Kurven, die bei steigender Temperatur gemessen wurden, einen Temperaturversatz gegenüber den Kurven, die bei fallender Temperatur gemessen wurden (Abb. 5.1). Dieser Effekt trat bei Messungen mit konstanter Konzentration nicht auf. Er ist daher wahrscheinlich auf einen verzögerten Sauerstoffaustausch der Probe mit der Umgebung zurückzuführen. Dadurch war die Sauerstoffkonzentration der Probe nicht vollständig im Gleichgewicht mit dem Sauerstoffdruck der Probenkammer. Der Temperaturversatz ist jedoch deutlich kleiner als der, der zwischen Messungen bei verschiedenen Drücken auftritt und in Abschnitt 5.1 diskutiert wird. Um die Messungen vergleichbar zu machen, wurde zwischen je einer Messung mit steigender und einer mit fallender Temperatur gemittelt. Soweit nicht anders angegeben, sind die in dieser Arbeit gezeigten Kurven zu Messungen bei konstantem Druck das Ergebnis einer solchen Mittelung.

5.1 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die erzielten Meßergebnisse vorgestellt und phänomenologisch diskutiert. Eine Diskussion der mikroskopischen Vorgänge ist in Abschnitt 5.3 zu finden.

Eine Zusammenstellung der Meßkurven ist in den Abbildungen 5.2 bis 5.6 zu sehen. In der oberen Hälfte jeder Abbildung ist die reziproke Güte über der Temperatur aufgetragen. Bei fast allen Messungen ist der Einfluß der Gasatmosphäre auf die Dämpfung der Probenschwingung vernachlässigbar¹ (vgl. Abschnitt 4.4), so daß die reziproke Güte praktisch mit der Inneren Reibung identisch ist. Die untere Hälfte jeder Abbildung zeigt den Verlauf der Resonanzfrequenz mit der Temperatur. In einigen Abbildungen sind die Frequenzwerte zur besseren Vergleichbarkeit renormiert, d. h. sie wurden durch die jeweilige Frequenz bei 200 °C geteilt, so daß relative Frequenzänderungen dargestellt werden.² Diese Frequenzen bei 200 °C werden in den Abbildungen angegeben. Des weiteren sind in den Abbildungen mit gestrichelten Linien die Temperaturbereiche eingezeichnet, in denen die in dieser Arbeit bestimmte Phasenübergangstemperatur jeweils liegt. Wie diese Temperaturen bestimmt wurden, wird in Abschnitt 5.3 ausführlich erläutert. In allen Abbildungen hat die Probe unterhalb dieser Temperatur rhombische und oberhalb tetragonale Struktur.

Alle Messungen zeigen einen vergleichsweise hohen Untergrund der Inneren Reibung Q^{-1} zwischen 5×10^{-3} und 1×10^{-2} sowie einen bemerkenswert hohen Peak mit Maximalwerten von mehr als 10^{-1} . Im folgenden soll unterschieden werden, ob dieser Peak im wesentlichen in der rhombischen (Abb. 5.2 bis 5.4) oder im wesentlichen in der tetragonalen Phase (Abb. 5.5 und 5.6) liegt. Grund hierfür ist, wie in der späteren Diskussion in Abschnitt 5.3 gezeigt wird, daß die Ursache der Peaks in beiden Phasen dieselbe ist. Im einzelnen zeigen die Meßkurven folgenden Charakteristika:

1. Es fällt auf, daß bei allen Peaks, deren Maximum in der rhombischen Phase liegt (Abb. 5.2 bis 5.4), die Innere Reibung am Phasenübergang fast wieder auf den Wert des Untergrunds gesunken ist. Dieser Effekt führt bei Peaks mit einem Maximum nahe dem Phasenübergang dazu, daß die Hochtemperaturflanke des Peaks deutlich steiler als die Tieftemperaturflanke ist (Abb. 5.2). Man stellt auch fest, daß dieser Effekt bei Messungen mit konstantem Druck (z. B. in Abb. 5.2) stärker ist, als bei Messungen mit konstanter Konzentration

¹Lediglich der Anstieg der reziproken Güte in den Messungen mit konstanten Konzentrationen x von 6,5 und 6,55 oberhalb etwa 500 °C (Abb. 5.4) ist auf die Dämpfung der Atmosphäre zurückzuführen, deren Druck hier mit der Temperatur steigt.

²Auf diese Weise wird auch der Einfluß der Probengeometrie eliminiert und die Kurve zeigt die relative Änderung von $\sqrt{\text{Re}\{E\}}$ (vgl. (4.2)).

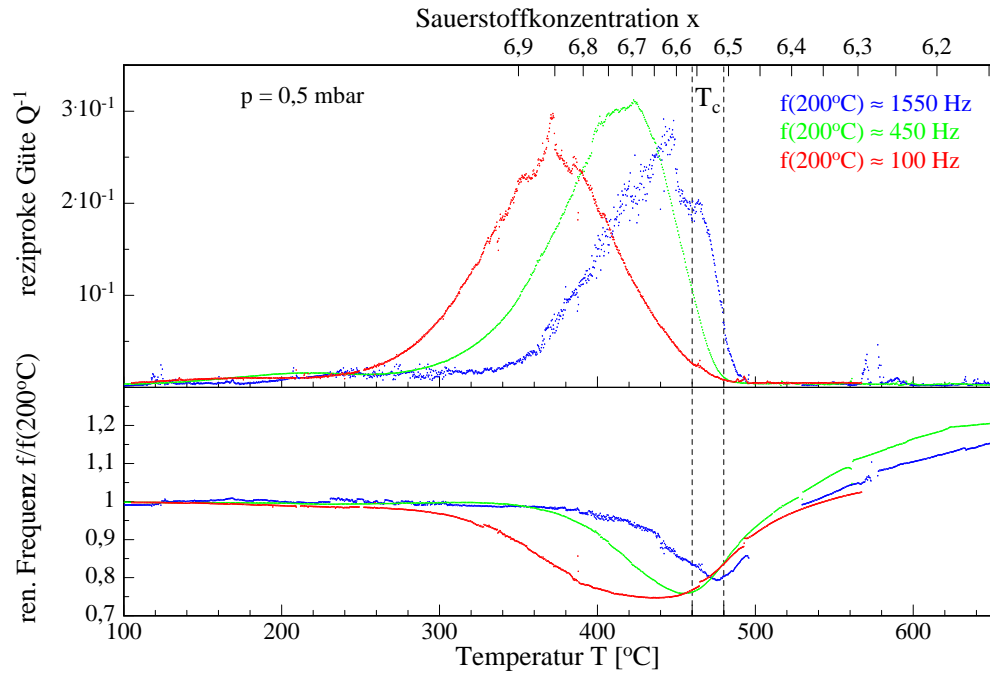


Abbildung 5.2: Vergleich mehrerer Messungen bei konstantem Druck und verschiedenen Frequenzen. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Frequenzen renormiert dargestellt. Die obere Skala gibt die aus Druck und Temperatur resultierende Sauerstoffkonzentration an (vgl. Abb. 3.2).

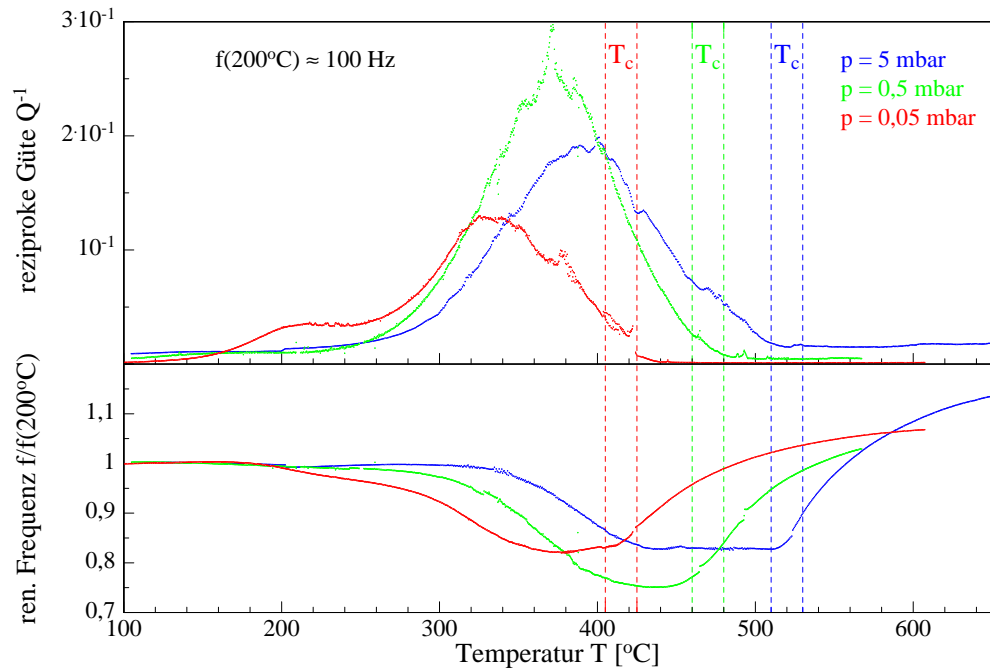


Abbildung 5.3: Vergleich mehrerer Messungen bei verschiedenen, konstanten Drücken. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Frequenzen renormiert dargestellt.

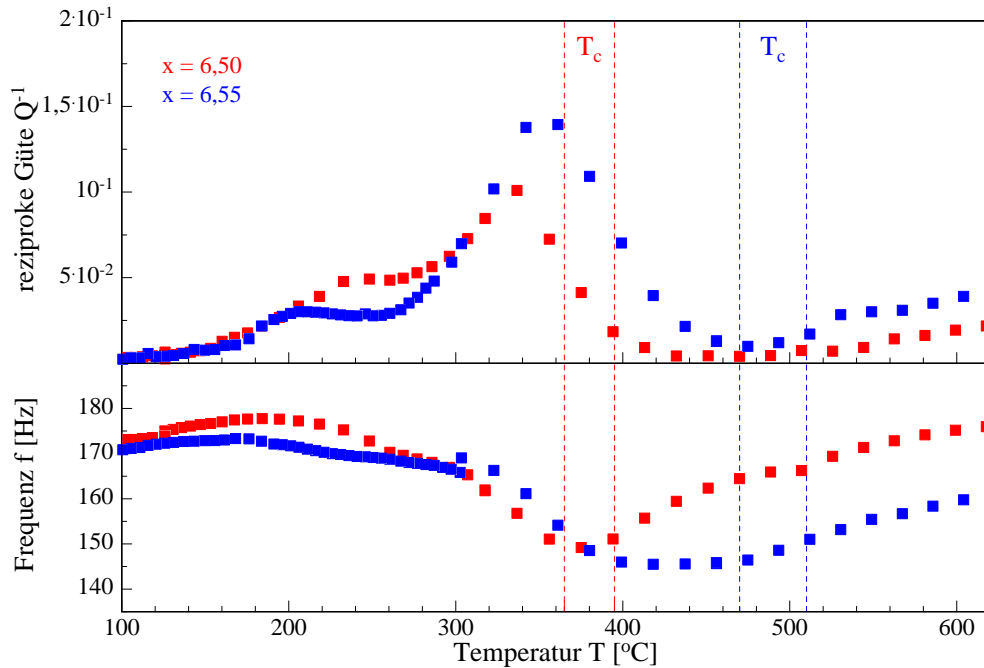


Abbildung 5.4: Vergleich mehrerer Messungen bei verschiedenen konstanten Sauerstoffkonzentrationen x .

(Abb. 5.4). Peaks, deren Maximum in der tetragonalen Phase liegt (Abb. 5.5 und 5.6), zeigen hingegen kein vergleichbares Verhalten. Es ist sogar im Fall der Konzentration $x = 6,45$ (schwarze Kurve in Abb. 5.6) zu beobachten, daß die Innere Reibung am Phasenübergang so groß wird, daß sie nicht mehr gemessen werden konnte. Dieses unterschiedliche Verhalten der Peaks kann in der späteren Diskussion in Abschnitt 5.3 erklärt werden.

2. Die Abbildungen 5.2 und 5.5 zeigen Vergleiche von Messungen mit verschiedenen Frequenzen bei gleichem Druck bzw. gleicher Konzentration. Man erkennt für die Peaks der Inneren Reibung in beiden Phasen eine deutliche Verschiebung entlang der Temperaturachse. Dies belegt, daß die Reibungspeaks in beiden Phasen auf einen thermisch aktivierten Relaxationsprozeß zurückzuführen sind (vgl. Abschnitt 2.6). Die Änderung der Höhe des Peakmaximums mit der Frequenz kann nicht weiter interpretiert werden, da zu jeder Änderung der Frequenz die Proben anders eingespannt werden mußten. Die Messungen sind also bezüglich der Relaxationsstärke nicht notwendigerweise vergleichbar (vgl. Einleitung dieses Kapitels).
3. Die Abbildungen 5.4 und 5.6 zeigen Vergleiche von Messungen mit den verschiedenen Konzentrationen. Die in den Abbildungen dargestellten Messungen wurden jeweils an der gleichen Probe mit derselben Einspannung bzw.

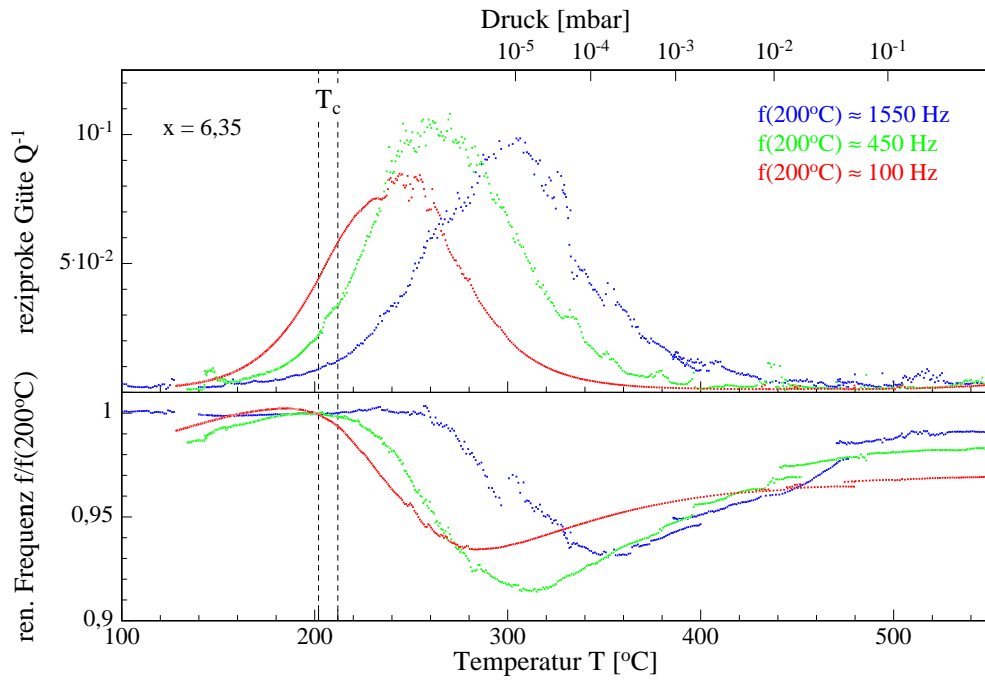


Abbildung 5.5: Vergleich mehrerer Messungen bei verschiedenen Frequenzen und gleicher Konzentration $x = 6,35$. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Frequenzen renormiert dargestellt. Die obere Skala gibt den jeweiligen Sauerstoffdruck an.

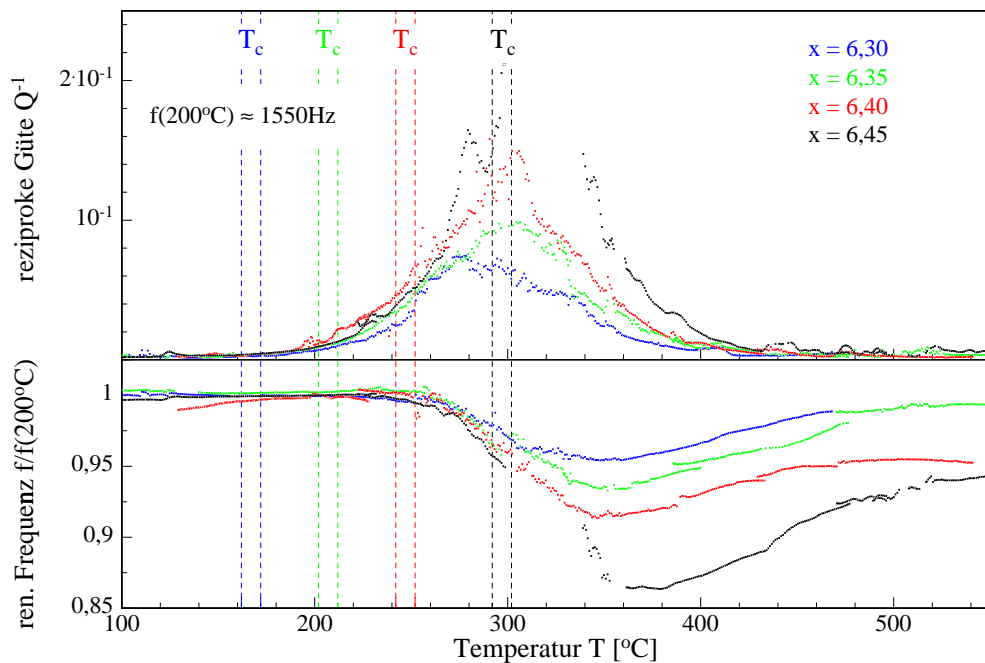


Abbildung 5.6: Vergleich mehrerer Messungen bei verschiedenen konstanten Sauerstoffkonzentrationen x und der gleichen Frequenz. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Frequenzen renormiert dargestellt.

Frequenz durchgeführt. Bei den Relaxationspeaks, deren Maximum in der tetragonalen Phase liegt (Abb. 5.6), erkennt man eine nur leichte Verschiebung des Peaks und eine deutliche Zunahme der Relaxationsstärke mit steigender Konzentration. Wie bereits erwähnt, ist sie im Fall der Konzentration $x = 6,45$ (schwarze Kurve) sogar so groß, daß die Innere Reibung im Maximum nicht mehr meßbar ist. Dieser Effekt wird in Abschnitt 5.3 ausführlich diskutiert.

Bei den Peaks, die praktisch ausschließlich in der rhombischen Phase liegen (Abb. 5.4), ist hingegen eine deutliche Verschiebung entlang der Temperaturachse zu sehen. Ein analoges Verhalten zeigt auch ein Vergleich von Messungen bei verschiedenen konstanten Drücken an derselben Probe mit derselben Einspannung (Abb. 5.3), bei denen die Relaxationspeaks ebenfalls in der rhombischen Phase liegen. Auch hier erkennt man eine deutliche Verschiebung des Relaxationspeaks entlang der Temperaturachse. Dieses Verhalten der Peaks in der rhombischen Phase könnte auf eine Abhängigkeit der Relaxationszeit entweder von der Sauerstoffkonzentration oder von der Phasenübergangstemperatur zurückzuführen sein. Eine Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration kann jedoch ausgeschlossen werden, da sich bei den Messungen mit verschiedenen konstanten Drücken (Abb. 5.3) in allen drei Fällen für das Maximum der Inneren Reibung ähnliche Sauerstoffkonzentrationen zwischen 6,85 und 6,90 ergeben. Daher belegt die Verschiebung des Relaxationspeaks in der rhombischen Phase eine Abhängigkeit der zugehörigen Relaxationszeit von der Phasenübergangstemperatur.

4. Bei den Relaxationspeaks, die praktisch ausschließlich in der rhombischen Phase liegen, tritt zusätzlich eine Schulter auf der Tieftemperaturseite des Peaks auf (Abb. 5.3 und 5.4). Die Höhe dieser Schulter nimmt mit steigenden Drücken (Abb. 5.3) bzw. steigenden Konzentrationen (Abb. 5.4) ab. Eine mögliche Interpretation dieser Schulter wird in Abschnitt 5.3 vorgestellt.
5. Alle Messungen zeigen im Temperaturbereich des Relaxationspeaks bzw. der Schulter eine mit steigender Temperatur sinkende Resonanzfrequenz. Dieses Frequenzverhalten würde man für einen Peak der Inneren Reibung, der auf einen Relaxationsprozeß zurückzuführen ist, auch erwarten (siehe Abschnitt 5.3). Oberhalb der Phasenübergangstemperatur und des Peakmaximums steigt die Frequenz wieder an. Bei den Peaks in der rhombischen Phase geschieht dies unmittelbar oberhalb des Phasenübergangs (Abb. 5.2 bis 5.4), also in der tetragonalen Phase. Der Anstieg ist bei Messungen mit konstantem Druck steiler als bei Messungen mit konstanter Konzentration. Bei den Peaks in der tetragonalen Phase steigt die Frequenz etwas oberhalb der Temperatur des Peakmaximums wieder an (Abb. 5.5 und 5.6). Einen solchen Wiederanstieg der Frequenz würde man, wie in Abschnitt 5.3 noch gezeigt wird, bei

einem einfachen Relaxationsprozeß nicht erwarten. Dieses Frequenzverhalten kann in der späteren Diskussion der Messungen in diesem Abschnitt erklärt werden.

5.2 Methode der Simulation von und Anpassung an Meßdaten

Mit dieser Arbeit wird der Versuch unternommen, die recht komplexen elastischen Spektren von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit einer mikroskopischen Theorie quantitativ in Einklang zu bringen. Grundlage hierfür ist der von BRENSCHIEDT *et al.* in [Bre94] vorgestellte *mean-field*-Ansatz, dessen Ergebnisse zum kritischen Verhalten von Relaxationszeit und -stärke in Abschnitt 3.3 vorgestellt wurden. Diese Ergebnisse sind jedoch nicht leicht in Aussagen über die Innere Reibung umzusetzen.³ Daher wurde ein Computerprogramm geschrieben, um sich ein Bild von dem zu erwartenden Verlauf von Frequenz und Innerer Reibung zu machen und Vergleiche mit den Meßergebnissen anzustellen. Dieses Programm setzt die Ergebnisse aus [Bre94] um und führt auch Anpassungen an die Meßkurven mittels χ^2 -Fit durch. Um die Anpassung durchführen zu können, waren weitere Überlegungen notwendig, die im folgenden erläutert werden.

Zunächst beziehen sich die in Abschnitt 3.3 eingeführten Gleichungen auf Einkristalle, die Messungen wurden jedoch an Polykristallen ausgeführt (siehe auch Einleitung dieses Kapitels). Um das Modell aus [Bre94] mit den Messungen vergleichen zu können, wurde die in Abschnitt 3.4 vorgestellte Polykristallmittelung des komplexen Elastizitätsmoduls (3.16) durchgeführt. Der Mittelungsparameter D ist bei den Anpassungen an die Meßkurven Modellparameter. Der zu $\langle E \rangle$ proportionale Term aus Gleichung (3.16) wird in die Gleichungen für die Resonanzfrequenz ω_0 (4.2) und die Innere Reibung Q^{-1} (4.5) eingesetzt. Die Werte für $S_{11,U}$ können der Literatur [Lei93] entnommen werden, ΔS_{11} ergibt sich aus (3.4), τ ergibt sich aus (3.12). Das in (3.4) und (3.12) enthaltene Volumen der Einheitszelle v_0 kann als konstant angenommen werden, der Wechselwirkungsparameter α ergibt sich nach (3.3) aus der Phasenübergangstemperatur T_c der jeweiligen Sauerstoffkonzentration. T_c ist Modellparameter.

Ein weiterer Aspekt, der bei der Berechnung berücksichtigt werden muß, greift ein Resultat früherer Anelastitätsexperimente auf. Bereits in quasistatischen Messungen [Sei92, Bre94, Bre97] konnte gezeigt werden, daß sich die anelastische Relaxation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nicht durch eine einzige Aktivierungsenthalpie beschreiben

³So würde man auf der einen Seite wegen der Divergenz der Relaxationsstärke ein Ansteigen des Maximums der Inneren Reibung bei Annäherung an den Phasenübergang erwarten. Auf der anderen Seite sollte die Divergenz der Relaxationszeit für ein Verschwinden der Inneren Reibung am Phasenübergang sorgen.

läßt. Wie in diesen Arbeiten wurde daher auch hier eine GAUSS-Verteilung für die Aktivierungsenthalpie angesetzt:

$$X(H) = \frac{e^{-(H-H_0)^2/2\sigma_H^2}}{\sigma_H\sqrt{2\pi}} \quad (5.1)$$

H_0 ist dabei die mittlere Aktivierungsenthalpie, σ_H die Standardabweichung der Verteilung (vgl. Abschnitt 2.7).

Aus einer GAUSS-Verteilung der Aktivierungsenthalpie ergibt sich eine logarithmische Normalverteilung der Relaxationszeiten. Die Breite dieser Verteilung ist proportional zu $\frac{1}{T}$. Bei der Anpassung an die Meßwerte waren die Größen τ_0 , σ_H und H_0 (vgl. Kapitel 2) Modellparameter. Die Annahme einer GAUSS-Verteilung ist in gewisser Weise willkürlich. Wie in [Now72] gezeigt wird, können sich aus sehr unterschiedlichen Verteilungsfunktionen sehr ähnliche Verläufe der komplexen Suszeptibilitäten J ergeben. Insbesondere bei schmalen Verteilungen ist auch eine gute Anpassung keine Bestätigung einer *ad-hoc* angesetzten Verteilungsfunktion.

Darüber hinaus muß noch eine mögliche Temperaturabhängigkeit der unrelaxierten Elastizitätsmoduln bzw. der Moduln, die keine Relaxation zeigen, berücksichtigt werden ($S_{11,U}$ bzw. D wie in Abschnitt 3.4 erläutert). Die Messungen umfaßten einen relativ großen Temperaturbereich von etwa 600 °C, wobei sich die Temperatur (in K) fast verdreifachte. Es kann nicht davon ausgegangen werden, daß die genannten Moduln über einen so großen Bereich konstant bleiben. Daher wurde als einfachster Fall eine lineare Temperaturabhängigkeit angenommen. Bei Anpassungen an die Meßkurven war der Proportionalitätsfaktor Modellparameter. In allen Fällen lag dieser Parameter unter $2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, d. h. über den betrachteten Temperaturbereich lag die maximale Änderung der Moduln bei 10 %. Diese Variation ist schwierig zu beurteilen, da in der Literatur keine Angaben über die Temperaturabhängigkeit zu finden sind. Die in der Literatur angegebenen Werte (siehe z. B. Zusammenstellung in [Lei93]) streuen stark, stärker als die hier angegebenen 10 %.

Die so berechneten Modellkurven der Inneren Reibung und der Resonanzfrequenz wurden in χ^2 -Fits an die Messungen angepaßt. Die große Zahl von Fitparametern machte dabei die Anpassung an einzelne Meßkurven wenig sinnvoll.⁴ Auch bei einer sehr guten Übereinstimmung von Modellkurven und Meßkurven, die für einige Messungen erzielt werden konnte, haben die so ermittelten Modellparameter nur eine geringe physikalische Aussagekraft. Um die Parameter verläßlich bestimmen zu können, wurde jeweils ein Parametersatz simultan an mehrere Meßkurven angepaßt. Die Konsequenz dieser Simultananpassungen ist eine schlechtere Übereinstimmung der Modellkurven mit einzelnen Meßkurven (siehe Abschnitt 5.3), aber eine deutlich größere Aussagekraft der Werte der Modellparameter.

⁴Insbesondere treten Korrelationen von Fitparametern auf: Erstens ist die Temperatur des Maximums der Inneren Reibung sowohl von H_0 als auch von τ_0 abhängig, zweitens ergibt sich die Breite des Peaks sowohl aus H_0 , als auch aus σ_H .

Die Simultananpassungen wurden auf die Messungen beschränkt, bei denen der Relaxationspeak im wesentlichen in der tetragonalen Phase auftrat. Meßkurven, deren Relaxationspeak praktisch nur in der rhombischen Phase auftritt, konnten bereits durch Einzelanpassungen nicht gut mit den Modellkurven beschrieben werden (siehe Abschnitt 5.3). Dies betraf die Messungen mit konstanten Sauerstoffkonzentrationen von $x = 6,50$ und $6,55$ (Abb. 5.4) sowie alle Messungen mit konstantem Druck (Abb. 5.2 und 5.3).

Die Simultananpassungen wurden an Meßkurven gemacht, die bei verschiedenen Frequenzen mit derselben konstanten Sauerstoffkonzentration durchgeführt wurden, da sich so die mittlere Aktivierungsenthalpie H_0 aus der Verschiebung des Maximums des Reibungspeaks ergab. Ein solcher Satz von Meßkurven stand nur für eine Sauerstoffkonzentration von $x = 6,35$ zur Verfügung, für die bei verschiedenen Frequenzen jeweils mehrere Messungen durchgeführt wurden. Aus programmtechnischen Gründen wurden aus diesen Meßkurven verschiedene Kombinationen von drei Messungen mit jeweils verschiedenen Frequenzen zusammengestellt und an diesen Kombinationen Simultananpassungen durchgeführt (vgl. Anhang B). Der Parametersatz dieser Simultananpassungen bestand aus der mittleren Aktivierungsenthalpie H_0 , der Breite des Aktivierungsenthalpiespektrums σ_H , der reziproken Anlauffrequenz τ_0 , der Phasenübergangstemperatur T_c und einem Mittelungsparameter D je Messung. Für alle Kombinationen wurden ähnliche Ergebnisse für die Modellparameter gefunden, die in Abschnitt 5.3 diskutiert werden.

Darüber hinaus wurden Einzelanpassungen an den Messungen durchgeführt, die mit derselben Probe bei derselben Einspannung und Frequenz aber mit verschiedenen Konzentrationen von $x = 6,30$, $6,40$ und $6,45$ gemacht wurden (Abb. 5.6). Angepaßt wurden jeweils der Mittelungsparameter D und die kritische Temperatur T_c . Für τ_0 , H_0 und σ_H wurden die Werte verwendet, die sich aus den oben beschriebenen Simultananpassungen ergaben. Es wurde also vereinfachend angenommen, daß diese Werte nicht von der Konzentration abhängen. Auch die Ergebnisse dieser Anpassungen werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

5.3 Diskussion der Meß- und Fitergebnisse

In diesem Abschnitt sollen die in 5.1 vorgestellten Messungen unter dem Aspekt der kritischen Effekte am Phasenübergang analysiert und diskutiert werden. Hierzu wurden, wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, Modellkurven an die Meßdaten angepaßt. Diese Kurven basierten im wesentlichen auf dem in Abschnitt 3.3 vorgestellten *mean-field*-Ansatz und der in Abschnitt 3.4 eingeführten Polykristallmittelung. Wie im folgenden ausgeführt, konnten Messungen, deren Relaxationspeak im wesentlichen in der tetragonalen Phase auftrat, gut reproduziert werden (Abb. 5.7 und 5.8). Die Messungen jedoch, deren Relaxationspeak in der rhombischen Phase

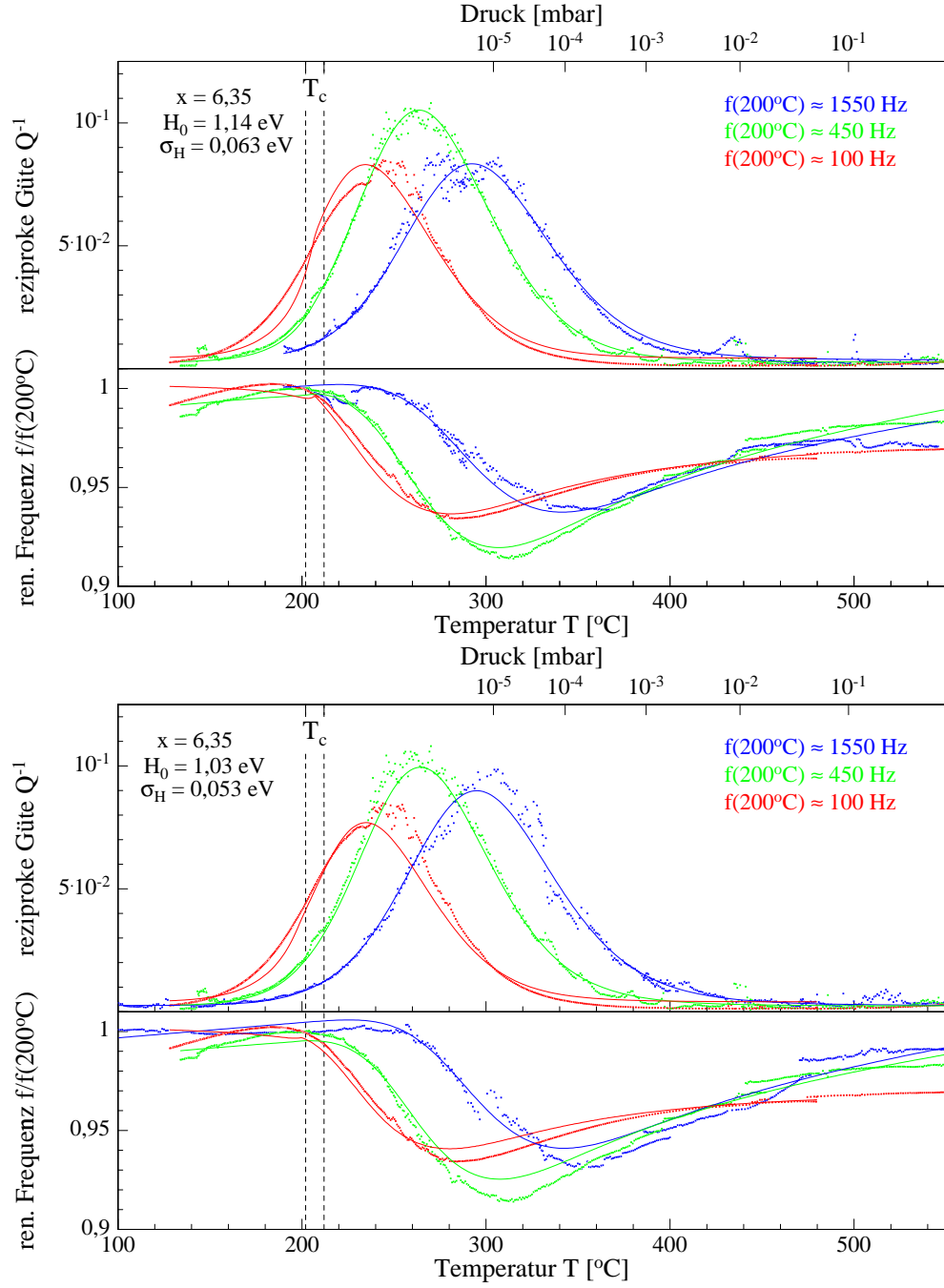


Abbildung 5.7: Vergleich mehrerer Messungen bei verschiedenen Frequenzen, deren Relaxationspeak im wesentlichen in der tetragonalen Phase lag, und der daran angepaßten Theoriekurven. Die beiden Abbildungen zeigen die Kombinationen von Meßkurven, deren Anpassungen die größten Abweichungen der Fitparameter voneinander lieferten.

auftret, konnten wegen zusätzlicher Relaxationsprozesse nicht reproduziert werden (Abb. 5.9).

Die Abbildungen 5.7 und 5.8 zeigen Vergleiche zwischen Messungen, bei denen der Relaxationspeak im wesentlichen in der tetragonalen Phase lag, mit den daran angepaßten Modellkurven. Die in Abb. 5.7 dargestellten Messungen wurden bei verschiedenen Frequenzen mit derselben Sauerstoffkonzentration von $x = 6,35$ durchgeführt. Die Modellkurven sind die Ergebnisse der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Simultananpassungen an mehrere Meßkurven. Wie bereits erwähnt ist die Konsequenz dieser Methode eine schlechtere Übereinstimmung der Modellkurven mit einzelnen Meßkurven als bei Einzelfits, aber eine deutlich größere Aussagekraft der Werte der Modellparameter (Insbesondere für die mittlere Aktivierungsenthalpie H_0). Die mit diesen Anpassungen ermittelten Werte der Modellparameter werden in Tabelle 5.2 in Abschnitt 5.4 den Werten früherer Arbeiten gegenübergestellt. Abbildung 5.7 zeigt die Ergebnisse der Anpassungen, die die jeweils niedrigsten bzw. höchsten Werte der Modellparameter lieferten (siehe Anhang B). Ein Überblick über die Ergebnisse aller Simultananpassungen wird in Anhang B gegeben. Die Verläufe von Innerer Reibung und Frequenz werden sehr gut reproduziert. Lediglich der bei der niedrigsten Frequenz gemessene Peak, dessen Tieftemperaturflanke mit der Phasenübergangstemperatur zusammenfällt (rote Kurve), zeigt in der nahen Umgebung ($\pm 30^\circ\text{C}$) des Phasenübergangs eine Abweichung von Messung und Modellkurve. Diese Abweichung ist ein Hinweis darauf, daß der *mean-field*-Ansatz im Nahbereich des Phasenübergangs seine Gültigkeit verliert, wie es aus anderen Anwendungen des *mean-field*-Ansatzes bekannt ist [Geb80]. Verwunderlich ist, daß sich die Höhe des Peakmaximums der Inneren Reibung bei Annäherung an den Phasenübergang mit sinkender Frequenz nicht erhöht. Dies würde man aufgrund der Ferroelastizität erwarten. Man kann es aber mit dem bereits diskutierten Effekt der Polykristallinität erklären (siehe z. B. Einleitung dieses Kapitels).

Die in Abb. 5.8 gezeigten Messungen wurden an derselben Probe mit derselben Einspannung, jedoch mit verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Die dargestellten Modellkurven sind das Ergebnis von Einzelfits, bei denen die aus den Simultananpassungen für $x = 6,35$ ermittelten Werte für die mittlere Aktivierungsenthalpie ($H_0 = 1,1\text{ eV}$), die Breite des Aktivierungsenthalpiespektrums ($\sigma_H = 0,6\text{ eV}$) und die reziproke Anlauffrequenz ($\tau_0 = 8,0 \times 10^{-15}\text{ s}$) verwendet wurden. Angepaßt wurden hier nur jeweils der Mittelungsparameter D (vgl. Abschnitt 3.4) und die kritische Temperatur T_c . Man findet den Verlauf von Innerer Reibung und Frequenz gut reproduziert, insbesondere die relative Zunahme der Höhe des Peakmaximums bzw. Abnahme des Frequenzminimums. Angesichts der Theoriekurve für $x = 6,45$ (schwarze Linie) ist es auch nicht verwunderlich, daß hier das Peakmaximum nicht mehr meßbar war. Die für die einzelnen Kurven ermittelten Parameter D variieren leicht. Diese Variation ist jedoch kleiner als die Streuung, die sich für dieselbe Meßkurve bei Simultananpassungen an verschiede-

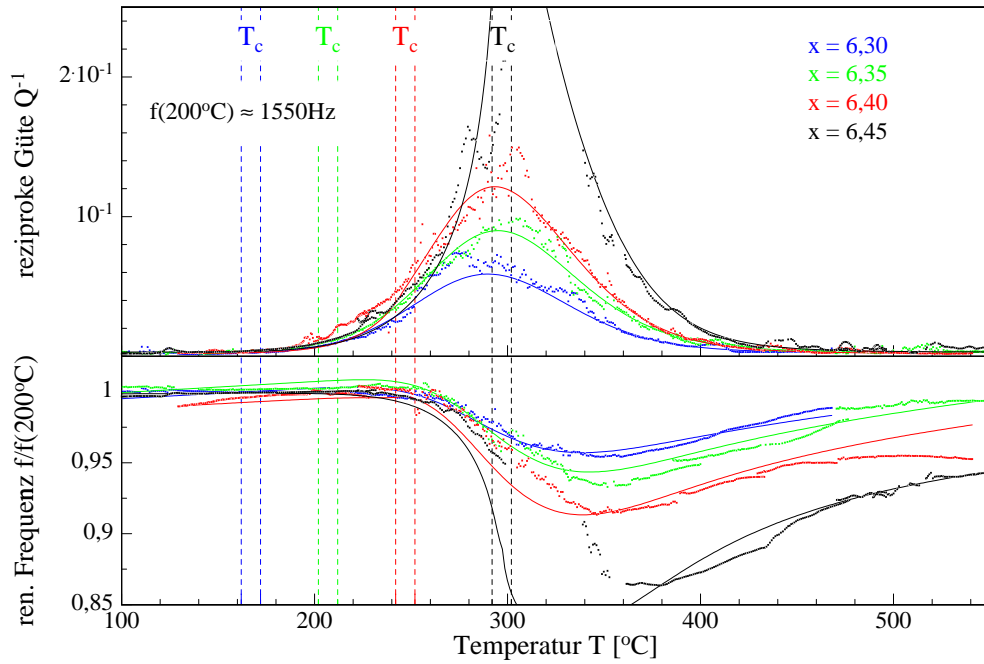


Abbildung 5.8: Vergleich mehrerer Messungen bei verschiedenen konstanten Sauerstoffkonzentrationen, deren Relaxationspeak im wesentlichen in der tetragonalen Phase lag, und der daran angepaßten Theoriekurven.

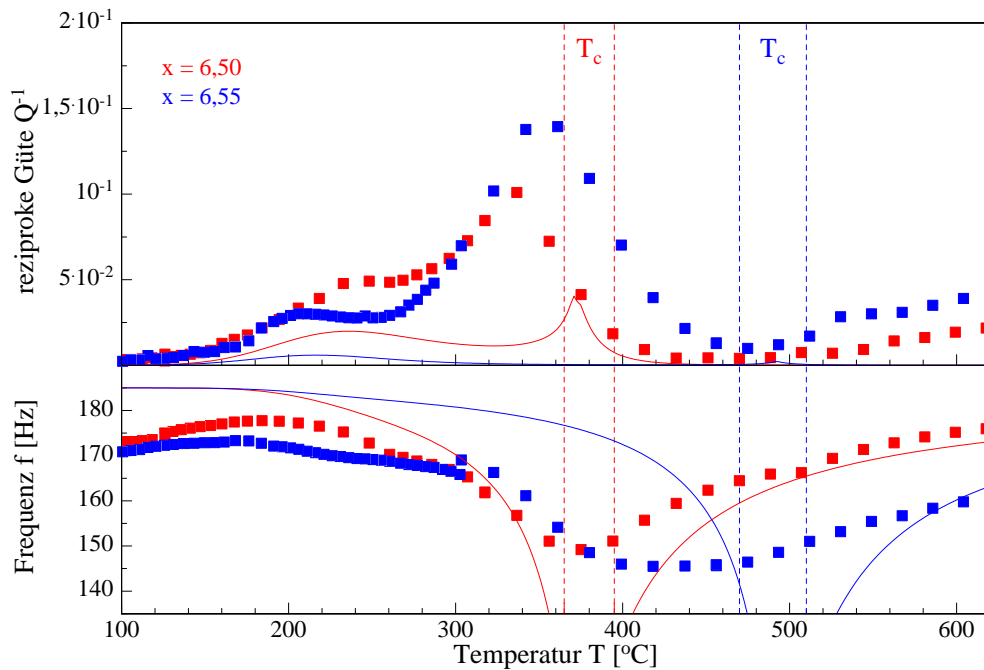


Abbildung 5.9: Vergleich von Messungen bei konstanter Konzentration, deren Relaxationspeak im wesentlichen in der rhombischen Phase lag, mit Modellkurven.

ne Meßkurven-Kombinationen ergaben. Dies entspricht den Erwartungen, da die Messungen mit derselben Einspannung gemacht wurden.

Die mit den Anpassungen ermittelten Phasenübergangstemperaturen sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Die ebenfalls in dieser Tabelle angegebenen Phasenübergangstemperaturen, die sich aus den Messungen von Relaxationslinien in der rhombischen Phase ergaben, wurden mit einer weiter unten beschriebenen Methode festgelegt. Die Temperaturen werden in Abb. 5.15 in Abschnitt 5.4 graphisch den Ergebnissen älterer Arbeiten gegenübergestellt.

Zur Beurteilung der Fitergebnisse ist es wichtig festzustellen, in wieweit diese aufwendige Behandlung bessere Ergebnisse liefert, als einfachere Standardanalysen. Eine häufig angewendete Analyse-methode ist der Vergleich des Temperaturverlaufs der Inneren Reibung mit einer DEBYE-Linie (2.15) [Now72]. Dabei wird, wie in Abschnitt 2.6 bereits beschrieben, davon ausgegangen, daß die Relaxationszeit einem ARRHENIUS-Gesetz (2.25) gehorcht. Zusätzlich setzt man oft für die Relaxationsstärke ein CURIE-Gesetz $\Delta \propto T^{-1}$ an. Bei einer so ermittelten Theoriekurve würde der Einfluß der kritischen Effekte, wie er in Abschnitt 3.3 beschrieben wurde, vernachlässigt.

Abb. 5.10 stellt exemplarisch eine Meßkurve und ihre Anpassungen (rote Linie) einer solchen Theoriekurve (blaue Linie) gegenüber. Man erkennt, daß durch die Berücksichtigung der kritischen Effekte sowohl der Verlauf der Inneren Reibung als auch der Frequenzverlauf besser wiedergegeben werden. Insbesondere den Anstieg der Frequenz bei Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs findet man ausschließlich hier. Dieser Anstieg kann durch folgende Überlegung anschaulich verstanden werden: Die Frequenz bei Temperaturen weit unterhalb bzw. weit oberhalb

Tabelle 5.1: Im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Phasenübergangstemperaturen. Die Fehler der Konzentration der Messungen mit konstantem Druck ergeben sich aus der Ungenauigkeit von T_c und den Isobaren (Abb. 5.15). Die Werte werden in Abb. 5.15 auf Seite 63 graphisch dargestellt.

Peakmaximum in		x	T_c [°C]
tetragonaler Phase	Konzentration x konstant	$6,30 \pm 0,005$	167 ± 5
		$6,35 \pm 0,005$	207 ± 5
		$6,40 \pm 0,005$	247 ± 5
		$6,45 \pm 0,005$	297 ± 5
rhombischer Phase	Konzentration x konstant	$6,50 \pm 0,005$	380 ± 15
		$6,55 \pm 0,005$	490 ± 20
rhombischer Phase	Druck p konstant	$6.525 \pm 0,03$	415 ± 10
		$6.51 \pm 0,03$	470 ± 10
		$6.554 \pm 0,03$	520 ± 10

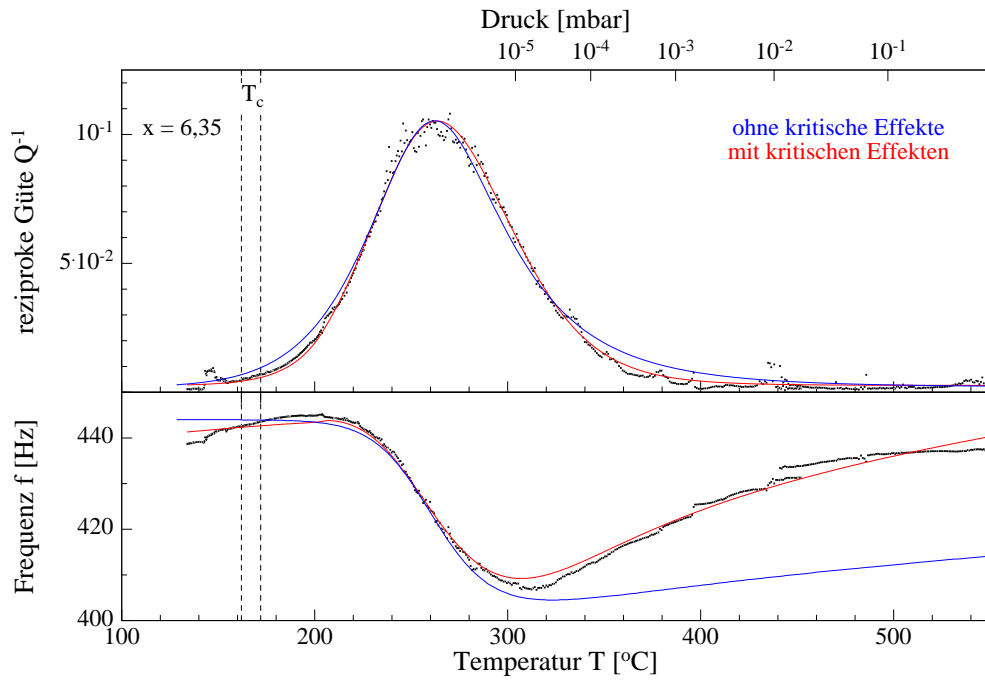


Abbildung 5.10: Vergleich einer Messung bei konstanter Sauerstoffkonzentration mit Anpassungen mit bzw. ohne Berücksichtigung der kritischen Effekte.

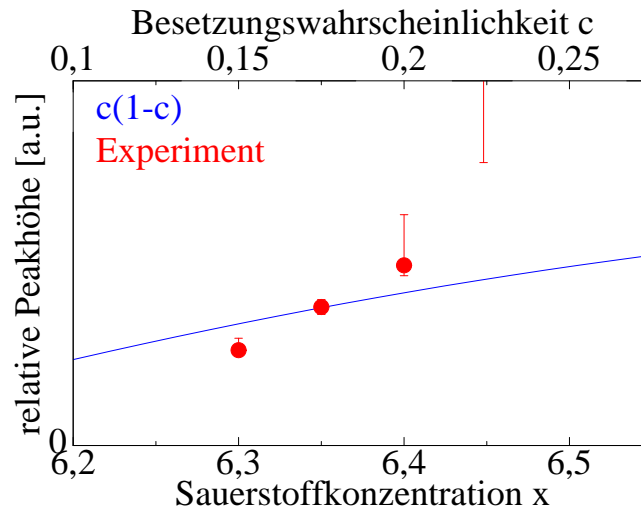


Abbildung 5.11: Vergleich der gemessenen Peakhöhe der Inneren Reibung (•) mit theoretischen Erwartungen bei Vernachlässigung der kritischen Effekte (—). Für $x = 6,45$ kann lediglich eine untere Grenze angegeben werden, da das Peakmaximum nicht meßbar war (vgl. Abschnitt 5.1).

des Peaks der Inneren Reibung sind proportional zu $\sqrt{J_U}^{-1}$ bzw. $\sqrt{J_U(1 + \Delta)}^{-1}$, wobei J_U die unrelaxierte elastische Suszeptibilität und Δ die Relaxationsstärke ist (vgl. Gleichung (4.2) und Kapitel 2). Nimmt die Relaxationsstärke ab, so nimmt auch die Differenz zwischen den Frequenzen ab, d. h. die Frequenz bei Temperaturen oberhalb des Peaks steigt an. Der Anstieg der Frequenz kann also die Abnahme der Relaxationsstärke mit zunehmender Entfernung zum Phasenübergang, d. h. durch die Ferroelastizität erklärt werden.

Ein wichtiger Punkt in diesem Zusammenhang betrifft den Absolutwert der Relaxationsstärke. Bei der Berechnung der Theoriekurve ohne kritische Effekte in Abb. 5.10 wurde die Relaxationsstärke um den Faktor 3,4 gegenüber dem Wert vergrößert, der sich aus den Literaturwerten der elastischen Eigenschaften für einen Einkristall in Richtung maximaler Relaxationsstärke (z. B. $\langle 100 \rangle$, vgl. Abschnitt 3.3) ergibt. Dies war notwendig, um mit der Kurve einen vergleichbaren Maximalwert zu erzielen. Das bedeutet, daß in diesem Beispiel sowohl das Experiment als auch das bei den Anpassungen verwendete Modell eine größere Relaxationsstärke zeigen, als dies ohne Berücksichtigung der kritischen Effekte zu erwarten wäre. Zudem sollte bei einem Polykristall die maximale Relaxationsstärke kleiner und nicht größer sein, als bei einem Einkristall (vgl. Abschnitt 5.2).

Diese Überlegungen bezüglich der Relaxationsstärke können noch vertieft werden: Der Vergleich der Messungen bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen (Abb. 5.8) zeigt einen deutlichen Anstieg der Höhe des Peakmaximums der Inneren Reibung mit steigender Konzentration. Es stellt sich die Frage, ob dieser Anstieg eine Folge der Ferroelastizität ist. Hätte der Phasenübergang keine Auswirkung auf die Relaxation, so wäre die Höhe des Peakmaximums $\Delta/2$ (siehe Abschnitt 2.3),⁵ wobei Δ die Relaxationsstärke ist. Für diese würde man

$$\Delta \propto \frac{c(1-c)}{T} \quad (5.2)$$

erwarten (vgl. (3.4) für $\alpha = 0$). Man könnte also auch ohne Ferroelastizität im betrachteten Bereich zwischen $x = 6,3$ und $x = 6,45$ einen Anstieg der Peakhöhe beobachten. Abb. 5.11 zeigt eine Gegenüberstellung dieses Verhaltens mit der tatsächlich gemessenen Entwicklung des Peaks der Inneren Reibung. Dargestellt sind die Änderungen der Peakhöhe relativ zur Höhe bei $x = 6,35$. Man kann erkennen, daß die Höhe des Peakmaximums der Inneren Reibung deutlich stärker ansteigt, als man dies ohne Berücksichtigung der Ferroelastizität erwarten würde. Besonders stark ist die Abweichung für die Konzentration $x = 6,45$, bei der der Peak mit dem Phasenübergang zusammenfällt.

⁵Dies ist jedoch nicht der Fall, wenn die Relaxationsstärke stark von der Temperatur abhängt. Zudem tritt dann das Maximum der Inneren Reibung nicht mehr bei $\omega\tau = 1$ auf, sondern ist demgegenüber verschoben. Dieser Effekt wird verstärkt, wenn der Peak durch ein Spektrum von Relaxationszeiten verbreitert ist.

Zusammenfassend kann man für die Messungen, deren Relaxationspeak im wesentlichen in der tetragonalen Phase lag, eine sehr gute Übereinstimmung mit dem von BRENSCHIEDT *et al.* eingeführten Modell feststellen. Ein Beleg hierfür ist die sehr gute Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit von Innerer Reibung und Resonanzfrequenz. Insbesondere die Abhängigkeit der Relaxationsstärke von der Sauerstoffkonzentration kann mit Standardmodellen ohne Berücksichtigung der kritischen Effekte nicht erklärt werden. Dies alles unterstreicht die Relevanz der kritischen Effekte für die Diffusionssprünge des Sauerstoffs.

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Messungen konnten die Peaks der Inneren Reibung in der rhombischen Phase nicht durch Anpassungen mit Modellkurven in Einklang gebracht werden. Die in Abb. 5.9 gezeigten Modellkurven wurden mit den Werten für die mittlere Aktivierungsenthalpie ($H_0 = 1,1 \text{ eV}$), die Breite des Aktivierungsenthalpiespektrums ($\sigma_H = 0,6 \text{ eV}$) und die reziproke Anlauffrequenz ($\tau_0 = 8,0 \times 10^{-15} \text{ s}$) berechnet, die sich aus den Anpassungen an den Relaxationslinien in der tetragonalen Phase ergaben. Der in den Messungen dominierende Relaxationspeak tritt bei den Modellkurven nicht auf. Sie zeigen jedoch einen vergleichsweise kleinen Reibungspeak unterhalb der Phasenübergangstemperatur im Bereich der Schulter. Ein zusätzlicher Peak mit einer Halbwertsbreite von nur 20°C tritt am Phasenübergang auf. Dieser zusätzliche Peak wird mit anwachsendem Mittelungsparameter D , d. h. mit zunehmendem Beitrag der nicht relaxierenden Kristallrichtungen zum mittleren Elastizitätsmodul (vgl. Abschnitt 3.4), rasch unterdrückt. Der Frequenzverlauf der Modellrechnung entspricht lediglich in der tetragonalen Phase annähernd der Messung.

Der Reibungspeak der Modellkurve in der rhombischen Phase entspricht der gemessenen Schulter bezüglich Lage und Breite. Die Höhe des Peakmaximums der Modellkurve ist jedoch selbst für Einkristalle bei Dehnung in Richtung maximaler Relaxationsstärke (z. B. $\langle 100 \rangle$) deutlich kleiner als die der Schulter. Andererseits fällt die Höhe des Peakmaximums mit steigender Sauerstoffkonzentration, wie es auch bei der Schulter zu beobachten ist. Dieser Effekt könnte mit der Ferroelastizität, d. h. mit der bei zunehmender Entfernung der Schulter zur Phasengrenze sinkenden Relaxationsstärke erklärt werden. Auch die Verschiebung des Peaks mit der Konzentration findet sich bei der Schulter wieder. Sie könnte auf ein Anwachsen der Relaxationszeit mit der Entfernung vom Phasenübergang (*critical slowing-down*) hindeuten. Der Unterschied in der Relaxationsstärke zwischen Modellkurve und Messung ließe sich erklären, wenn der Energieunterschied zwischen den a- und den b-Plätzen fern des Phasenübergangs in der rhombischen Phase kleiner ist als im Modell angenommen. Eine kleinere Energiedifferenz hätte kleinere Unterschiede in der Besetzungswahrscheinlichkeit und eine größere Relaxationsstärke zur Folge (vgl. Abschnitt 2.4). Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß das verwendete Modell in der rhombischen Phase fern des Phasenübergangs die Sauerstoffdiffusion nicht gut beschreibt, wie es in Abschnitt 3.3 bereits diskutiert wurde.

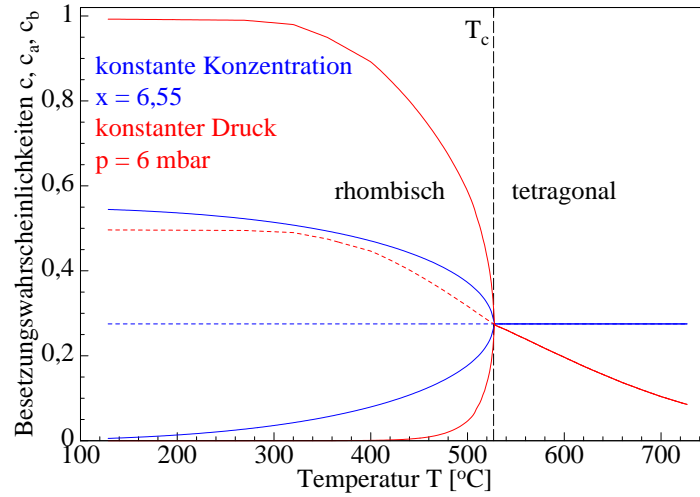


Abbildung 5.12: Vergleich der Entwicklung der Besetzungswahrscheinlichkeiten für Messungen mit konstanter Konzentration und mit konstantem Druck.

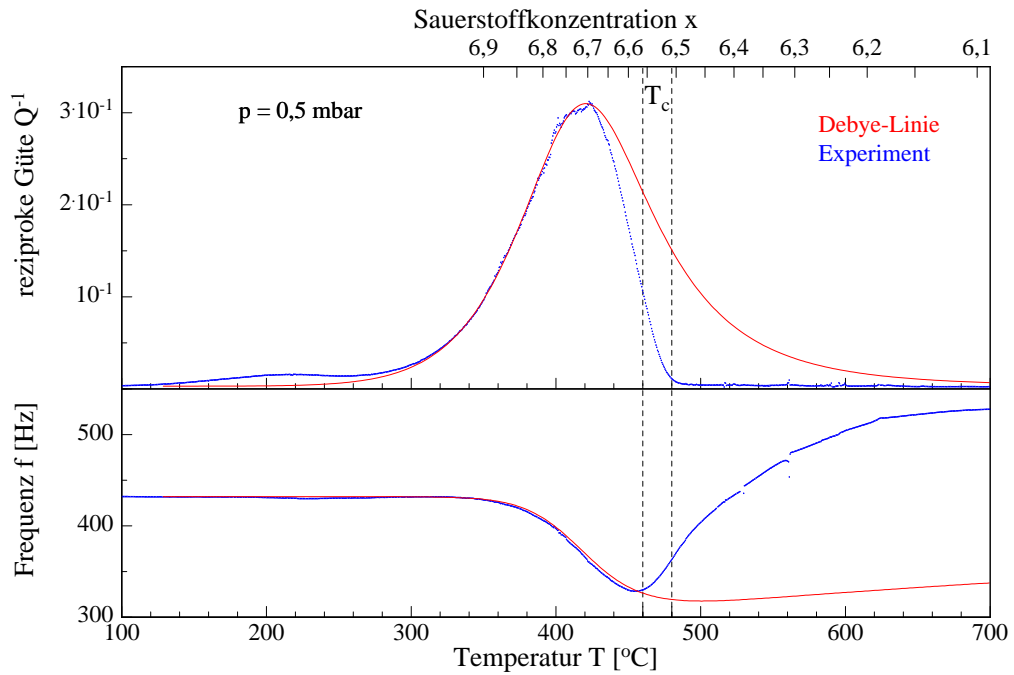


Abbildung 5.13: Vergleich einer Messung bei konstantem Druck mit einer DEBYE-Linie. Die obere Skala gibt die aus dem Druck und der Temperatur resultierende Gleichgewichtskonzentration x an (vgl. Abschnitt 4.4).

Ausgangspunkt für eine mögliche Erklärung der großen Relaxationslinie in der rhombischen Phase sind die Phänomene, die im *mean-field*-Ansatz nicht berücksichtigt werden (vgl. Abschnitt 3.3). So sind z. B. durch die Bildung von Domänen der Sauerstoffordnung zusätzliche Relaxationen möglich, bei denen die Domänengrenzen wandern. Ein solches Wandern von Domänengrenzen ist von Ferromagneten bekannt.

Folgende Überlegungen untermauern diese Hypothese: Die Domänen sollten vor allem dann von Bedeutung sein, wenn sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten der a- und b-Plätze stark unterscheiden. Abb. 5.12 vermittelt einen Eindruck, wie die Besetzungswahrscheinlichkeiten während der Messungen mit konstantem Druck bzw. mit konstanter Konzentration von der Temperatur abhängen. Die dargestellten Kurven sind auf der Basis des *mean-field*-Ansatzes berechnet⁶ und zur besseren Vergleichbarkeit so gewählt, daß sie bei derselben Temperatur die Phasengrenze schneiden. Man erkennt in der rhombischen Phase ein mit der Entfernung zum Phasenübergang sehr rasches Anwachsen der Differenz der Besetzungswahrscheinlichkeiten. Geht man davon aus, daß der große Relaxationspeak in der rhombischen Phase auf die Relaxation von Domänen zurückzuführen ist, so sollte auch die zugehörige Relaxationsstärke rasch mit der Entfernung zum Phasenübergang anwachsen.

Diese Erwartung wird in Abb. 5.13 bestätigt. Sie zeigt den Vergleich einer typischen Messung bei konstantem Druck mit einer berechneten DEBYE-Linie, wie sie durch einen thermisch aktivierten Relaxationsprozeß verursacht wird (siehe oben). Die DEBYE-Linie wurde mit den Werten $H = 1 \text{ eV}$ und $\tau_0 = 7,5 \times 10^{-12} \text{ s}$ berechnet. Zusätzlich wurde ein CURIE-Verhalten der Relaxationsstärke angenommen. Die Messung zeigt eine deutlich steilere Hochtemperaturflanke des gemessenen Relaxationspeaks.⁷ Dies kann durch eine mit fallender Temperatur und steigender Entfernung zum Phasenübergang rasch ansteigenden Relaxationsstärke plausibel erklärt werden. Es wird zudem angesichts Abb. 5.12 nachvollziehbar, warum die Hochtemperaturflanke bei Messungen mit konstanter Konzentration (Abb. 5.9) flacher ausfällt. Mit konstanter Konzentration nämlich variieren die Besetzungswahrscheinlichkeiten weniger stark mit der Temperatur, als bei konstantem Druck.

Auch der Frequenzverlauf entspricht unterhalb der Phasenübergangstemperatur dem für thermisch aktivierte Relaxationen erwarteten Verhalten (rote Linie in

⁶Diese Kurven haben daher in der rhombischen Phase nur eingeschränkte Gültigkeit. So führt z. B. die Wechselwirkung zwischen den Cu-O-Ketten und einzelnen Sauerstoffatomen dazu, daß die Unterschiede in der Besetzungswahrscheinlichkeit mit der Entfernung zum Phasenübergang stärker anwachsen.

⁷Durch die Wahl anderer Werte für H_0 und τ_0 könnte natürlich ein schmalerer Peak erzeugt werden, der nicht auf der Hoch- sondern auf der Tieftemperaturflanke vom gemessenen Relaxationspeak abweicht. In diesem Fall gäbe es aber gar keine Übereinstimmung im Frequenzverlauf.

Abb. 5.13 unten). Erst bei Temperaturen oberhalb des Peaks weicht das Frequenzverhalten in Form eines Knicks mit anschließendem raschen Frequenzanstieg ab. Die Temperaturen dieser Knicke entsprechen recht gut den theoretisch berechneten Phasenübergangstemperaturen nach HILTON *et al.* [Hil92] (Abb. 5.15). Der Anstieg der Frequenz kann zudem, wie bereits angedeutet, qualitativ in Simulationen auf der Basis des Modells von BRENSCHEIDT *et al.* reproduziert werden (Abb. 5.9). Er entspricht dem Frequenzverlauf, der auch bei Messungen von Relaxationslinien in der tetragonalen Phase zu beobachten war. Man kann daher davon ausgehen, daß der Knick im Frequenzverlauf am Phasenübergang auftritt. Der Frequenzanstieg ist dann auf ein Sinken der Relaxationsstärke der Relaxation einzelner Sauerstoffatome mit steigender Temperatur und zunehmendem Abstand zum Phasenübergang zu erklären (siehe oben). Diese Interpretation ist im Einklang mit der Beobachtung, daß der Anstieg bei Messungen mit konstantem Druck (Abb. 5.13) sehr viel schneller verläuft als bei Messungen mit konstanter Konzentration (Abb. 5.9), da sich bei diesen Messungen das System auch sehr viel steiler vom Phasenübergang entfernt (vgl. Verlauf der Isobaren in Abb. 3.2 bzw. 5.15). Die so bestimmten Phasenübergangstemperaturen sind Tabelle 5.1 zu entnehmen und werden in Abschnitt 5.4 in Abb. 5.15 den Resultaten früherer Arbeiten gegenübergestellt.

Zusammenfassend kann man für die rhombische Phase sagen, daß die hier beobachteten Relaxationen nicht vollständig mit dem von BRENSCHEIDT *et al.* in [Bre94] dargestellten *mean-field*-Modell erklärt werden können. Die Schulter auf der Tieftemperaturseite der großen Relaxationslinie ist u. U. auf die Relaxation einzelner Sauerstoffatome zurückzuführen. Indiz hierfür ist ein Peak der Inneren Reibung, der in den Simulationen auf Basis des Modells von BRENSCHEIDT *et al.* auftritt und der Schulter bezüglich Lage und Breite sowie Konzentrationsabhängigkeit der Höhe in etwa entspricht. Der in den Messungen auftretende hohe Peak der Inneren Reibung ist vermutlich auf einen Relaxationsprozeß zurückzuführen, der bei zunehmender Angleichung der Besetzungswahrscheinlichkeiten unterdrückt wird. Eine mögliche Ursache könnte die Relaxation von Domänen der Sauerstofforientierung sein.

Wie bereits erwähnt zeigen die Messungen mehrere Hinweise für ferroelastisches Verhalten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Im Hinblick auf die Fluktuationen der Sauerstoffordnung kann man also eindeutig von einem Divergieren der Fluktuationsamplitude in der Nähe des rhombisch-tetragonalen Phasenübergangs sprechen. Ein *critical slowing-down* der Korrelationszeit der Fluktuationen wird durch die Messungen nicht so offensichtlich bestätigt. Lediglich die konzentrationsabhängige Verschiebung der Schulter in der rhombischen Phase deutet auf ein solches Verhalten hin. Allerdings werden die Meßkurven, deren Peak im wesentlichen in der tetragonalen Phase auftritt, gut durch die Modellkurven beschrieben, die ein *critical slowing-down* berücksichtigen.

5.4 Vergleich mit früheren Arbeiten

Bereits in früheren Arbeiten wurden die Innere Reibung bzw. die rhombisch-tetragonale Phasengrenze von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ gemessen [Xie89, Zan89, Tal90, Cos91, Can91, Bon92, Can92, Woi93, Oza96]. Darüber hinaus wurde das Relaxationsverhalten auch in quasistatischen Messungen untersucht [Sei92, Bre94, Bre97]. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit diesen früheren Ergebnissen gegenübergestellt. Desweiteren werden die in dieser Arbeit bestimmten Phasenübergangstemperaturen mit den bereits in Abschnitt 3.2 vorgestellten älteren Messungen bzw. Rechnungen verglichen.

Der Vergleich der gemessenen Peaks der Inneren Reibung mit früheren Messungen ist oft nicht ohne weiteres möglich. Eine Reihe von Messungen wurde bei Temperaturen oberhalb von 300°C im Vakuum durchgeführt [Can91, Cos91, Bon92, Can92]. Wie bereits erwähnt, gibt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ unter diesen Bedingungen Sauerstoff an das Vakuum ab. Dadurch verändert sich die Sauerstoffkonzentration unkontrolliert und die Peaks der Inneren Reibung werden deformiert. Die in diesen Arbeiten gemachten Angaben zur Sauerstoffkonzentration müssen daher mit Vorbehalt betrachtet werden, da sie bestenfalls Mittelwerte über den Zeitraum der Messung darstellen können. Eine wesentliche Konsequenz ist, daß man häufig nicht genau feststellen kann, in welcher Phase die Peaks auftraten. Gerade dies ist aber, wie in Abschnitt 5.3 gezeigt wurde, elementar zur Interpretation des Peaks. Bei vielen dieser Experimente wurde jedoch dieselbe Probe in mehreren Zyklen erhitzt und abgekühlt, so daß sich zumindest sagen läßt, daß die Sauerstoffkonzentration bei aufeinanderfolgenden Messungen abnahm.

Dieses Problem trat bei Messungen unterhalb von 300°C nicht auf [Xie89, Zan89, Woi93]. XIE *et al.* [Xie89] geben die Sauerstoffkonzentration mit $x = 6,54$ bis $6,88$ an, WOIGARD *et al.* [Woi93] mit $x \approx 7$. ZANG *et al.* [Zan89] machen hierzu keine Angaben. Weitere Messungen wurden an Luft durchgeführt [Tal90, Oza96], was einer Messung bei konstantem Sauerstoffdruck entspricht.

Sämtliche Arbeiten zeigen einen Peak der Inneren Reibung mit Maximalwerten zwischen 4×10^{-2} und etwa 10^{-1} . Dieser lag für Messungen unterhalb von 300°C bzw. an Luft definitiv in der rhombischen Phase. In allen Messungen verschob sich der Peak mit der Frequenz, d. h. er ist thermisch aktiviert. Bei fast allen Messungen verschob sich der Peak auch bei Änderung der Sauerstoffkonzentration deutlich – die einzige Ausnahme bilden einige Messungen von BONETTI *et al.* [Bon92]. In der vorliegenden Arbeit wurde nur bei Relaxationspeaks in der rhombischen Phase eine deutliche Verschiebung mit der Sauerstoffkonzentration beobachtet (siehe Abschnitt 5.3). Dies legt die Vermutung nahe, daß auch bei den früheren Messungen über 300°C im Vakuum – abgesehen von [Bon92] – der Peak in der rhombischen Phase auftrat. Hierzu paßt, daß einige der Peaks auf der Hochtemperaturflanke steiler als auf der Tieftemperaturflanke waren (siehe z. B. [Oza96], vgl. Abb. 5.13).

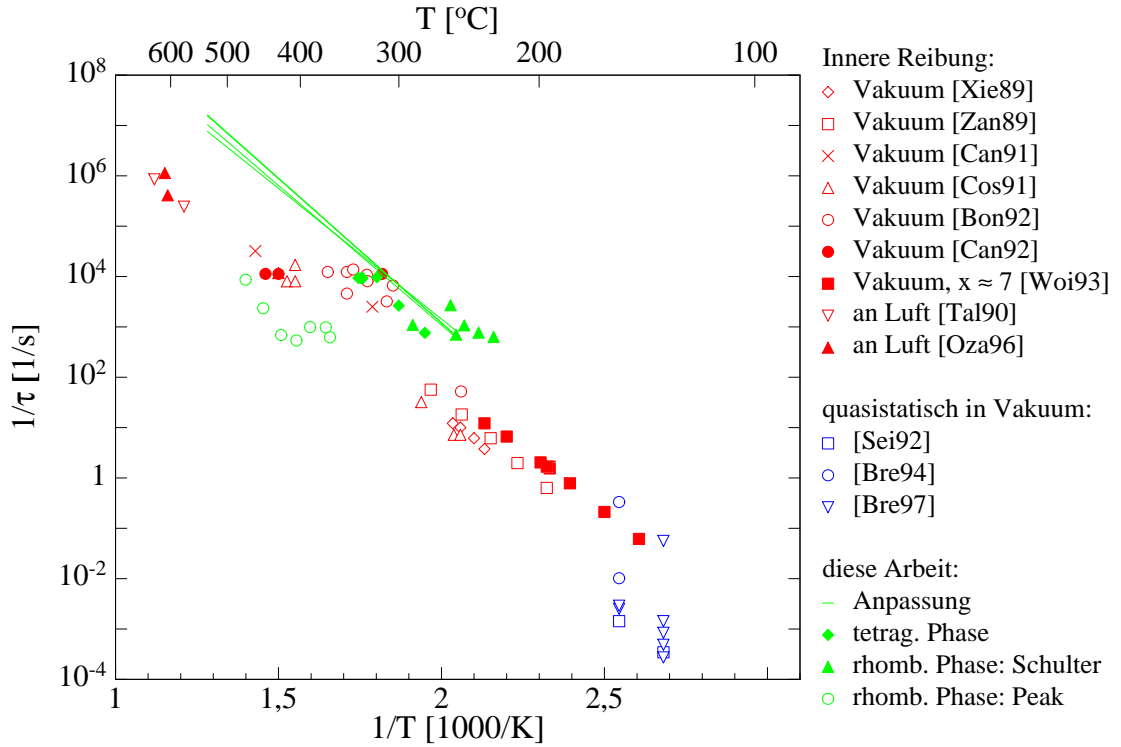


Abbildung 5.14: ARRHENIUS-Darstellung der Ergebnisse verschiedener Arbeiten. Die Sauerstoffkonzentration bei früheren Messungen der Inneren Reibung sind vielfach nicht genau bekannt. Die grünen Linien zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit mit rechnerisch eliminiertem Einfluß des Phasenübergangs.

Auch die in dieser Arbeit in der rhombischen Phase gefundene Schulter wurde bereits in früheren Arbeiten gemessen [Can92, Bon93]. Analog zur vorliegenden Arbeit zeigte die Schulter bei abnehmender Sauerstoffkonzentration eine steigende Höhe und eine Verschiebung zu höheren Temperaturen (vgl. Abb. 5.9).

Eine oft verwendete Methode zur Analyse von Messungen der Inneren Reibung ist eine sog. ARRHENIUS-Darstellung wie in Abb. 5.14 (vgl. Abschnitt 2.6). Hier wird der Logarithmus der reziproken Relaxationszeit τ über der reziproken Temperatur aufgetragen. Die Relaxationszeit erhält man üblicherweise nur für das Peakmaximum. Hierzu wird angenommen, daß der Relaxationspeak ein DEBYE-Peak ist und daher sein Maximum bei $\omega = 1/\tau$ hat, wobei ω die Schwingungsfrequenz ist. Entsprechend ergeben sich aus den Messungen der Inneren Reibung ohne weiterführende Analyse der Meßkurven nur Punkte in der ARRHENIUS-Darstellung, die der Lage der Peakmaxima entsprechen. Gehorcht die Relaxationszeit einem ARRHENIUS-Gesetz (2.25), so bilden die Datenpunkte in dieser Darstellung eine Gerade. Aus der Steigung der Geraden erhält man die Aktivierungsenthalpie H_0 ,

Tabelle 5.2: Experimentell ermittelte Relaxationsparameter. Die Literaturwerte aus [Sei92, Bre94, Bre97] wurden bei 100 und 120 °C ermittelt. Die Werte aus [Cos91] wurden aus Messungen der Inneren Reibung unter Sauerstoffverlust ermittelt. Die mit einem † gekennzeichneten Werte wurden auf der Basis der jeweiligen Meßwerte für τ und H_0 , den Modellgleichungen nach [Bre94] sowie der Phasengrenze nach [Hil92] berechnet

Quelle	x	H_0 [eV]	σ_H [eV]	τ_0 [s]
diese Arbeit	6,35	1,03 bis 1,14	0,053 bis 0,063	$2,5 \times 10^{-15}$ bis $2,9 \times 10^{-14}$
[Xie89]	6,88	1,03	—	2×10^{-12}
[Cos91]	6,65 - 6,85	$1,14 \pm 0,05$	0,12	$1,5 \times 10^{-13}$
[Sei92]	6,45	~ 1	$0,07 \pm 0,01$	$8,9 \times 10^{-12}$ bis $1,1 \times 10^{-10} \dagger$
[Bre94]	6,29	$1,10 \pm 0,3$	$0,06 \pm 0,01$	$2,3 \times 10^{-14} \dagger$
	6,41	$1,25 \pm 0,3$	$0,10 \pm 0,01$	$9,2 \times 10^{-15} \dagger$
[Bre97]	6,46	$1,31 \pm 0,11$	$0,10 \pm 0,05$	$7,9 \times 10^{-15} \dagger$
	6,53	$1,20 \pm 0,15$	$0,10 \pm 0,05$	$4,1 \times 10^{-14} \dagger$
	6,90	$1,13 \pm 0,45$	$0,10 \pm 0,05$	—

aus ihrem Schnittpunkt mit der Ordinate erhält man die reziproke Anlauffrequenz τ_0 .

Abbildung 5.14 stellt die in dieser Arbeit gemessenen Peaks in einer ARRHENIUS-Darstellung zusammen (grüne Symbole). Dabei wurde in Analogie zum Standardverfahren aus der Temperatur des Peakmaximums und der Frequenz die Relaxationszeit bestimmt. Dieses Vorgehen ist insofern nicht korrekt, als die Relaxationszeit nicht einem ARRHENIUS-Gesetz gehorcht. Diesen Daten gegenübergestellt sind die Ergebnisse älterer Messungen der Inneren Reibung (rote Symbole) sowie die Ergebnisse quasistatischer Messungen (blaue Symbole). Zum Vergleich sind als grüne Linien die Geraden eingezeichnet, die sich aus den in Abschnitt 5.3 diskutierten Anpassungen ergäben, wenn der Phasenübergang keinen Einfluß hätte (d. h. wenn für die in Abschnitt 3.3 eingeführten kritischen Funktionen $F_1 = F_2 = 1$ gelte). Diese Geraden unterscheiden sich von den Datenpunkten darin, daß sie nur hypothetische Werte angeben, während die Datenpunkte tatsächlich auftretende Relaxationszeiten repräsentieren. Wie sich der Phasenübergang auf die Relaxationszeit auswirkt, demonstrieren sehr anschaulich die Datenpunkte der quasistatischen Messungen (blaue Symbole): Die Relaxationszeit nimmt im Bereich des Phasenübergangs stark zu, d. h. die Datenpunkte liegen in Abb. 5.14 bei gleicher Temperatur tiefer.

Viele der Datenpunkte früherer Arbeiten (rote Symbole) liegen entlang einer gedachten Geraden. Dies läßt vermuten, daß die Peaks fern des Phasenübergangs

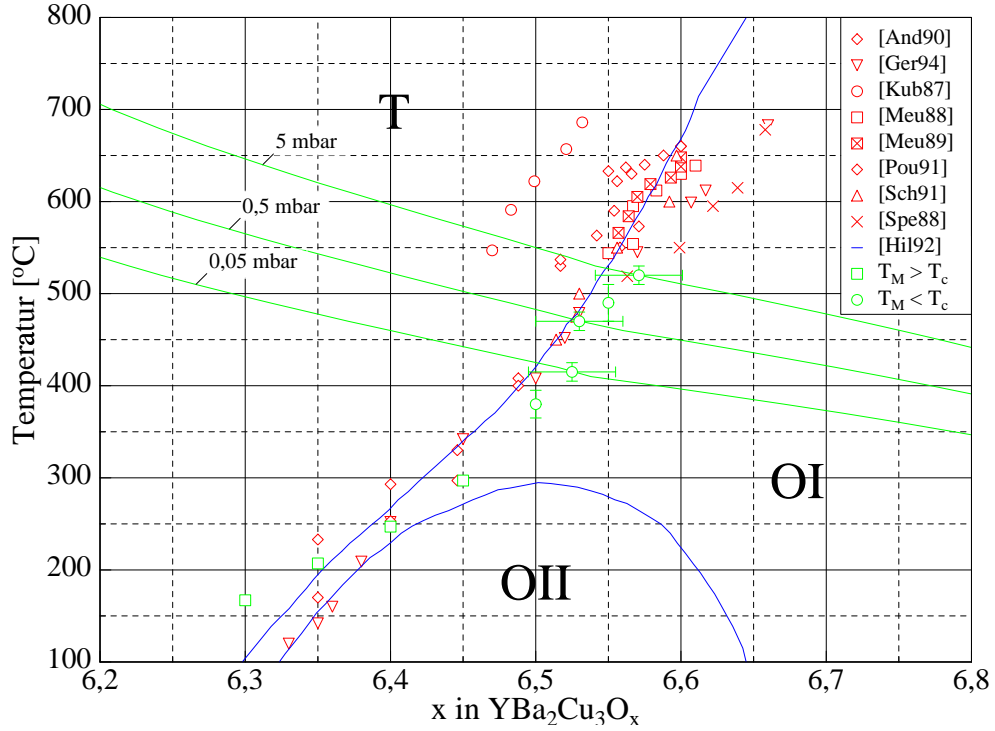


Abbildung 5.15: Vergleich der im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Phasenübergangstemperaturen (grüne Symbole) mit experimentellen (rote Symbole) und theoretischen (—) Literaturwerten. Zusätzlich eingezeichnet sind die Verläufe der Isobaren (—) der Messungen bei konstantem Druck. T_M ist die Temperatur des Peakmaximums, T_c die Temperatur des rhombisch-tetragonalen Phasenübergangs.

lagen und die zugehörigen Relaxationszeiten daher näherungsweise einem ARRHENIUS-Gesetz (2.25) gehorchen. Da die Datenpunkte Peaks in der rhombischen Phase repräsentieren, sind sie mit den Peaks vergleichbar, die in dieser Arbeit in derselben Phase gemessen wurden (grüne Kreise, vgl. Abb. 5.2 bis 5.4).

Bemerkenswert ist die Lage der Peaks aus [Bon92] (offene rote Kreise), die vermutlich in der tetragonalen Phase auftraten, und der Schulter aus [Can92] (voller roter Kreis bei 300 °C). Diese können mit den Datenpunkten dieser Arbeit für die überwiegend in der tetragonalen Phase liegenden Peaks (grüne Rauten) und die Schulter in der rhombischen Phase (grüne Dreiecke) verglichen werden.

Bei vielen früheren Arbeiten wurde die Aktivierungsenthalpie H_0 aus der Verschiebung des Relaxationspeaks bestimmt. Diese bezogen sich auf Peaks in der rhombischen Phase. In Tabelle 5.2 sind exemplarisch Werte für Messungen unterhalb von 300 °C aufgeführt. Ihnen sind die in dieser Arbeit mit Simultananpassungen bestimmten Werte gegenübergestellt (vgl. Abschnitt 5.3). Diese Werte

beziehen sich jedoch auf Peaks, die im wesentlichen in der tetragonalen Phase auftraten. Die Tabelle enthält zudem Werte, die durch frühere quasistatische Messungen [Sei92, Bre94, Bre97] ermittelt wurden.

In Abbildung 5.15 sind die in dieser Arbeit bestimmten Phasenübergangstemperaturen dargestellt (grüne Symbole). Ebenfalls dargestellt sind die in früheren Arbeiten experimentell bestimmten Phasenübergangstemperaturen (rote Symbole) sowie die von HILTON *et al.* theoretisch ermittelte Phasengrenze (blaue Linie). Gemessen an der Streuung der experimentellen Werte früherer Arbeiten stimmen die in dieser Arbeit bestimmten Temperaturen gut mit der theoretisch ermittelten Phasengrenze überein. Besonders fällt auf, daß alle Punkte im Phasendiagramm entlang einer gedachten Linie liegen. Dies gilt sowohl für die Punkte, die sich aus Fits an Peaks in der tetragonalen Phase ergaben (grüne Quadrate), als auch für die Punkte, die aus dem Knick im Frequenzverlauf bei Peaks in der rhombischen Phase bestimmt wurden (grüne Kreise). Dies deutet auf die Vergleichbarkeit der beiden Bestimmungsmethoden hin. Die in dieser Arbeit ermittelten Phasenübergangstemperaturen sind auch in Tabelle 5.1 aufgelistet.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Messungen der Inneren Reibung von polykristallinem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit der *vibrating-reed*-Methode vorgestellt. Sie dienen der Untersuchung des Einflusses des rhombisch-tetragonalen Phasenübergangs auf die Amplitude und Kinetik der Fluktuationen der Sauerstoffordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Im folgenden werden die Grundlagen und Ergebnisse dieser Experimente zusammengefaßt.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ hat in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration x ($6 \leq x \leq 7$) und der Temperatur tetragonale oder rhombische Kristallstruktur [Jor90] (Kristallstruktur auf Seite 20, Phasendiagramm auf Seite 22). Entscheidend für die jeweilige Kristallstruktur ist die Anordnung der Sauerstoffatome in der sog. Cu(1)-Ebene, im folgenden als Sauerstoffordnung bezeichnet. Der rhombisch-tetragonale Phasenübergang ist daher mit einem Ordnungs-Unordnungs-Übergang der Sauerstoffatome in dieser Ebene verknüpft [Sha93]. Er ist ferroelastisch und zumindest oberhalb von 300 °C kontinuierlich. Eine ausführliche Darstellung ist in Kapitel 3 zu finden.

Die Sauerstoffordnung in der Cu(1)-Ebene weist räumliche und zeitliche Fluktuationen auf, die Fluktuationen der rhombischen Verzerrung entsprechen. Die zeitlichen Fluktuationen sind mit Sprüngen einzelner Sauerstoffatome verbunden. Ist der rhombisch-tetragonale Phasenübergang kontinuierlich, dann divergiert die Amplitude der Fluktuationen am Phasenübergang. Darüber hinaus findet man im Bereich des kontinuierlichen Phasenübergangs ein *critical slowing-down* der Korrelationszeit der Fluktuationen.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ kann als Modellsystem für Ferroelastizität und *critical slowing-down* an einem kontinuierlichen Phasenübergang verwendet werden. Interessant ist dabei vor allem das *critical slowing-down*, für das kaum Modellsysteme existieren, die experimentell einfach zugänglich sind [Geb80]. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, experimentelle Belege für das Auftreten einer Divergenz von Fluktuationsamplitude und Korrelationszeit zu finden. Da die Fluktuationen der rhombischen Verzerrung mit der elastischen Suszeptibilität verknüpft sind [Lan87, Wip96], sind diese beiden Phänomene über die komplexe elastische Suszeptibilität experimentell zugänglich. Eine Möglichkeit zur Messung sowohl des Real- als auch des Imaginärteils der Suszeptibilität ist die mechanische Spektroskopie.

Bei der mechanischen Spektroskopie wird eine äußere elastische Spannung an eine Probe angelegt, was eine Dehnung und damit bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ auch eine Änderung der Sauerstoffordnung verursacht. Die für eine Relaxation der Sauerstoffordnung in das neue Gleichgewicht notwendige Korrelationszeit verursacht eine Phasenverschiebung zwischen der elastischen Spannung und der makroskopischen Dehnung. Dieser Effekt wird als anelastische Relaxation bezeichnet [Now72, Bat72]. Sie kann alternativ durch eine Relaxationsstärke und eine Relaxationszeit (bzw. ein Spektrum von Relaxationszeiten) beschrieben werden. Die Relaxationsstärke entspricht dabei der Amplitude der Fluktuationen der Sauerstoffordnung, die Relaxationszeit entspricht der Korrelationszeit. Die Phasenverschiebung führt bei elastischen Schwingungen des Körpers zu einer Dämpfung, die als Innere Reibung bezeichnet wird. Ein Überblick über diese Meßmethode wurde in Kapitel 2 gegeben.

Durch frühere quasistatische Messungen von BRENSCHEIDT *et al.* [Bre94, Bre97] wurde das Auftreten von Ferroelastizität und *critical slowing-down* für den Temperaturbereich zwischen 100 und 120 °C experimentell bestätigt. Sie zeigten einen starken Anstieg von Relaxationsstärke bzw. -zeit am Phasenübergang. In [Bre94] wurden diese Effekte quantitativ mit einem *mean-field*-Modell beschrieben. Die Ergebnisse dieses Modells wurden in Kapitel 3 vorgestellt und waren Grundlage der Datenanalyse in der vorliegenden Arbeit. Eine Untersuchung der elastischen Suszeptibilität von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei höheren Temperaturen im Bereich des kontinuierlichen Phasenübergangs ist mit der von BRENSCHEIDT *et al.* verwendeten quasistatischen Meßmethode nicht möglich. Hier ist die in dieser Arbeit verwendete Meßmethode besser geeignet.

Zur Messung der Inneren Reibung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Apparatur gebaut, die nach der *vibrating-reed*-Methode arbeitet. Bei dieser Methode wird eine lamellenförmige Probe an einem Ende eingespannt und am anderen Ende zu Biegeschwingungen angeregt [Now72]. Meßgrößen dieser experimentellen Anordnung sind die Innere Reibung und Resonanzfrequenz der Probe und damit der komplexe Elastizitätsmodul E (reziproke elastische Suszeptibilität bei uniachsialer Spannung). Die Dämpfung der Probenschwingung wurde in dieser Arbeit aus der Breite der Resonanzlinie ermittelt. Durch Variation der Temperatur ergab sich die Temperaturabhängigkeit der elastischen Suszeptibilität, woraus Relaxationsstärke und -zeit bestimmt werden können. Die Messung sowie die Steuerung der Temperatur erfolgten computergesteuert, was einen vollständig automatisierten Meßprozeß ermöglichte. Eine ausführliche Beschreibung der *vibrating-reed*-Methode und der Apparatur ist in Kapitel 4 zu finden.

Eine Besonderheit der Meßapparatur bestand darin, daß die Probenkammer mit einem Druckregelsystem ausgestattet war, das die Probe einer geregelten Sauerstoffatmosphäre aussetzt. Frühere Messungen wurden hingegen unter Vakuum durchgeführt [Can91, Cos91, Bon92, Can92], was bei Temperaturen oberhalb von etwa 300 °C zu einem unkontrollierten Sauerstoffverlust der Proben führte. Durch die

Sauerstoffatmosphäre konnte dieser Sauerstoffverlust unterbunden werden. Darüber hinaus konnte die Sauerstoffkonzentration gezielt *in situ* verändert werden, was die Vergleichbarkeit von Messungen mit unterschiedlichen Konzentrationen entscheidend verbessert. Zur Bestimmung des für die jeweilige Konzentration notwendigen Sauerstoffdrucks wurden Gleichgewichts-Isobaren verschiedener früherer Arbeiten herangezogen [Lin89, Meu89, Sch91]. Die Druckregelung erfolgte computergesteuert.

Wegen der Aggressivität der heißen Sauerstoffatmosphäre (Temperaturen bis 800°C, Drücke bis 100 mbar) gestaltete sich die Wahl des Materials zum Bau des Probenstabs, der mit mechanisch beweglichen Komponenten ausgestattet war, äußerst schwierig. Die Palette der verwendbaren Werkstoffe beschränkte sich auf feinmechanisch schwer zu bearbeitende Spezialstähle (Inconell 617, Plansee PM2000), Platin und Al_2O_3 , das feinmechanisch praktisch gar nicht bearbeitet werden kann.

Die Messungen der Inneren Reibung wurden mit Proben aus Sintermaterial durchgeführt. Durch Änderung der frei schwingenden Länge der Probe bzw. die Verwendung verschiedener Proben konnten unterschiedliche Resonanzfrequenzen um jeweils 100, 450 bzw. 1600 Hz angeregt werden. Es wurden zum einen Experimente bei verschiedenen konstanten Drücken (5, 0,5 bzw. 0,05 mbar) durchgeführt, bei denen sich die Sauerstoffkonzentration der Proben mit der Temperatur änderte. Des weiteren wurden Experimente durchgeführt, bei denen durch temperaturabhängige Änderung des Drucks konstante Sauerstoffkonzentrationen (6,30, 6,35, 6,40, 6,45, 6,50 bzw. 6,55) erzielt wurden. Eine ausführliche Beschreibung der Durchführung der Experimente findet man in Abschnitt 4.4.

Das experimentell gefundene Verhalten der elastischen Suszeptibilität konnte in einer weitergehenden Analyse erklärt werden. Zur Auswertung wurden Modellkurven an die Meßkurven angepaßt. Basis der Modellkurven war das bereits erwähnte Modell von BRENSCHIEDT *et al.* (siehe Abschnitt 3.3 bzw. [Bre94]). Zentrales Problem der Auswertung war, daß dieses Modell Aussagen über die komplexen elastischen Suszeptibilitäten von Einkristallen liefert. Die Anwendung des Modells auf die an Polykristallen durchgeführten Messungen erforderte also eine Polykristallmitteilung der elastischen Suszeptibilitäten, die in Abschnitt 3.4 ausführlich diskutiert wurde. Insofern wären Messungen an Einkristallen wünschenswert gewesen.¹ Diese ursprünglich geplanten Experimente konnten jedoch noch nicht durchgeführt werden, da uns erst seit kurzer Zeit Einkristalle mit den experimentell notwendigen Abmessungen (Länge $\ell \geq 1$ cm) zur Verfügung stehen. Die Details der Durchführung der Anpassungen wurden in Abschnitt 5.2 erläutert.

¹Bei Einkristallen wäre es möglich gewesen, die Richtungsabhängigkeit der elastischen Suszeptibilität zu beobachten, d.h. ein Divergieren am Phasenübergang bei Spannung in Richtung der rhombischen Verzerrung ($\langle 100 \rangle$ und $\langle 010 \rangle$) und keine Divergenz bei Spannung in andere Richtungen (z.B. $\langle 110 \rangle$).

Das in der tetragonalen Phase gemessene Verhalten der elastischen Suszeptibilität konnte mit den angepaßten Modellkurven sehr gut wiedergegeben werden. Insbesondere findet man bei Annäherung an den Phasenübergang einen Anstieg der Relaxationsstärke, der auf das Divergieren der Fluktuationsamplitude zurückzuführen ist. Modellrechnungen ohne Berücksichtigung des Divergierens der Fluktuationsamplitude zeigten eine ungeachtet der relativen Lage zum Phasenübergang wesentlich kleinere als die experimentell gefundene Relaxationsstärke und konnten somit die Messungen nicht beschreiben.

In der rhombischen Phase erschwerte das Auftreten eines zusätzlichen Relaxationsprozesses die Datenanalyse. Sieht man von diesem zusätzlichen Relaxationsprozeß ab, so konnte das Verhalten der elastischen Suszeptibilität auch in der rhombischen Phase gut mit dem verwendeten Modell beschrieben werden, wenn auch quantitativ nicht so gut wie in der tetragonalen Phase. Auch hier findet man einen deutlichen Anstieg der Relaxationsstärke bei Annäherung an den Phasenübergang, der auf das Divergieren der Fluktuationsamplitude zurückzuführen ist. Der zusätzliche Relaxationsprozeß, der nur in der rhombischen Phase auftritt, gewinnt mit steigendem Abstand zum Phasenübergang an Bedeutung. Eine mögliche Ursache könnte das Wandern von Domänengrenzen sein. Domänen wurden im verwendeten Modell von BRENSCHIEDT *et al.* nicht berücksichtigt.

Die gute Übereinstimmung von Modellkurven und Meßkurven in beiden Phasen bestätigt die zutreffende Beschreibung durch das Modell von BRENSCHIEDT *et al.* über einen großen Temperaturbereich. Im Hinblick auf die Fluktuationen der Sauerstoffordnung kann man daher sagen, daß die erwartete Divergenz von Fluktuationsamplitude und Korrelationszeit (*critical slowing-down*) am Phasenübergang bestätigt wurde.

Mit den Anpassungen wurde für die Relaxation im Rahmen des verwendeten Modells eine mittlere Aktivierungsenthalpie der Sprünge einzelner Sauerstoffatome zwischen 1,03 und 1,14 eV ermittelt. Die aus den Messungen für verschiedene Konzentrationen ermittelten Phasenübergangstemperaturen sind in Tabelle 5.1 auf Seite 53 zusammengestellt.

Literaturverzeichnis

- [And90] N. H. ANDERSEN, B. LEBECH und H. F. POULSEN,
Physica C **172** (1990) 31
- [Bat72] R. DE BATIST:
Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids,
North-Holland, Amsterdam, 1972
- [Bev92] P. R. BEVINGTON und D. K. ROBINSON:
Data Reduction and Error Analysis for the Physical Science,
McGraw-Hill, New York, 2. Auflage, 1992
- [Bon92] E. BONETTI, E. G. CAMPARI und S. MANTOVANI,
Physica C **196** (1992) 7
- [Bon93] E. BONETTI, E. G. CAMPARI, P. MATTIOLI und A. ZINGARO,
Mater. Sci. Forum **119-121** (1993) 689
- [Bon95] E. BONETTI, E. G. CAMPARI, M. D'ASTUTO und M. MARANGOLO,
Phys. Rev. B **51** (1995) 1249
- [Bor47] P. G. BORDONI,
Nuovo Cim. **4** (1947) 177
- [Bre94] F. BRENSCHIEDT, D. SEIDEL und H. WIPF,
J. Alloys Comp. **211/212** (1994) 264
- [Bre97] F. BRENSCHIEDT, K. J. FOOS und H. WIPF,
Europhys. Lett. **39** (1997) 275
- [Buc90] W. BUCKEL:
Supraleitung,
VCH, Weinheim, 1990
- [Can91] G. CANNELLI, R. CANTELLI, M. FERRETTI und F. TREQUATTRINI,
Solid State Commun. **77** (1991) 429
- [Can92] G. CANNELLI, R. CANTELLI, F. CORDERO und F. TREQUATTRINI,
Supercond. Sci. Technol. **5** (1992) 247
- [Cos91] J. R. COST und J. T. STANLEY,
J. Mater. Res. **6** (1991) 232

- [Far88] W. E. FARNETH, R. K. BORDIA, E. M. McCARRON, M. K. CRAWFORD und R. B. FLIPPEN,
Solid State Commun. **66** (1988) 953
- [Fon90] D. DE FONTAINE, G. CEDER und M. ASTA,
Nature **343** (1990) 544
- [Fon92] D. DE FONTAIN, M. ASTA, G. CEDER, R. McCORMACK und G. VON TENDELOO,
Europhys. Lett. **19** (1992) 229
- [Geb80] W. GEBHARDT und U. KREY:
Phasenübergänge und Kritische Phänomene,
Vieweg Sohn, Braunschweig, 1980
- [Gre73] GREENWOOD, N. N.:
Ionenkristalle, Gitterdefekte und Nichtstöchiometrische Verbindungen,
Verlag Chemie, Weinheim, 1973
- [Hel85] K.-H. HELLWEGE und O. MADELUNG,
Band III 4a der Reihe *Landolt-Bernstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Neue Serie*. Springer, Heidelberg, 1985
- [Hil92] D. K. HILTON, B. M. GORMAN, P. A. RIKVOLD und M. A. NOVOTNY,
Phys. Rev. B **46** (1992) 381
- [Jor87] D. J. JORGENSEN, M. A. BENO, D. G. HINKS, L. SODERHOLM, K. J. VOLIN, R. L. HITTERMAN, J. D. GRACE, I. K. SCHULLER, C. U. SEGRE, K. ZHANG und M. S. KLEEFISCH,
Phys. Rev. B **36** (1987) 3608
- [Jor90] J. D. JORGENSEN, B. W. VEAL, A. P. PAULIKAS, L. J. NOWICKI, G. W. CRABTREE, H. CLAUS und W. K. KWOK,
Phys. Rev. B **41** (1990) 1863
- [Lan65] L. D. LANDAU und E. M. LIFSCHITZ:
Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band VII Elastizitätstheorie,
Akademie-Verlag, Berlin, 1965
- [Lan87] L. D. LANDAU und E. M. LIFSCHITZ:
Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band V Statistische Physik,
Akademie-Verlag, Berlin, 1987
- [Lei93] M. LEI, J. L. SARRAO, W. M. VISSCHER, T. M. BELL, J. D. THOMPSON, U. W. WELP und B. W. VEAL,
Phys. Rev. B **47** (1993) 6154
- [Lin89] T. B. LINDEMER, J. F. HUNLEY, J. E. GATES, A. L. SUTTON, JR., J. BRYNESTAD, C. R. HUBBARD und P. K. GALLAGHER,
J. Am. Ceram. Soc. **72** (1989) 1775

- [Liu95] D. J. LIU, T. L. EINSTEIN, P. A. STERN und L.T. WILLE,
Phys. Rev. B **52** (1995) 9784
- [Mei66] R. MEISTER und L. PESELNICK,
J. Appl. Phys. **37** (1966) 4121
- [Meu89] P. MEUFFELS, R. NAEVEN und H. WENZL,
Physica C **161** (1989) 539
- [Now72] A. S. NOWICK und B. S. BERRY:
Anelastic Relaxation in Crystalline Solids,
Academic Press, New York, 1972
- [Nye76] J. F. NYE:
Physical Properties of Crystals,
Oxford University Press, 1976
- [Oza96] M. OZAWA, M. INAGAKI und S. SUZUKI,
Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L1351
- [Pow76] R. A. POWELL und W. E. SPICER,
Phys. Rev. B **13** (1976) 2601
- [Rot91] S. H. ROTHMAN, J. L. ROUTBORT, U. WELP und J. E. BAKER,
Phys. Rev. B **44** (1991) 2326
- [Rou94] J. L. ROUTBORT und S. J. ROTHMAN,
J. Appl. Phys. **76** (1994) 5615
- [Sal90] SALJE, E. K. H.:
Phase Transitions in Ferroelastic and Co-Elastic Crystals,
Cambridge University Press, Cambridge, 1990
- [Sch91] P. SCHLEGER, W. N. HARDY und B. X. YANG,
Physica C **176** (1991) 261
- [Sch92] R. SCHMIDT,
Doktorarbeit, TU Darmstadt, 1992
- [Sch94] P. SCHLEGER, W. N. HARDY und H. CASALTA,
Phys. Rev. B **49** (1994) 514
- [Sei92] D. SEIDEL, A. HÖRNES und H. WIPF,
Europhys. Lett. **18** (1992) 307
- [Sha93] H. SHAKED, J. D. JORGENSEN, D. G. HINKS, R. L. HITTERMAN und
B. DABROWSKI,
Physica C **205** (1993) 225
- [Tal90] J. L. TALLON und B.-E. MELLANDER,
Science **258** (1992) 781

- [Wee83] J. WEERTMAN und J. R. WEERTMAN in:
Physical Metallurgy, R. W. CAHN und P. HAASEN (Hrsg.), Seite 1310 ff,
North-Holland, Amsterdam, 1983
- [Wel87] M. WELLER und E. TÖRÖK,
J. Phys. IV (France) **48** (1987) C8–371
- [Wip94] H. WIPF,
Solid State Commun. **91** (1994) 713
- [Wip96] H. WIPF und B. KAPPESSER,
J. Phys.: Condens. Matter **8** (1996) 7233
- [Woi93] J. WOIGARD, P. GADAUD, A. RIVIÈRE und B. KAYA,
Mater. Sci. Forum **119** (1993) 719
- [Xie89] X. M. XIE, T. G. CHEN und Z. L. WU,
Phys. Rev. B **40** (1989) 4549
- [Zai91] N. V. ZAITSEVA, YA. V. KOPELEVICH, I. I. KOCHINA, V. V. LEMANOV
und P. P. SYRNIKOV,
Sov. Phys. Solid State **33** (1991) 323
- [Zan89] J. X. ZANG, G. M. LIN, K. F. LIANG, P. C. W. FUNG und G. G. SIU,
J. Phys.: Condens. Matter **1** (1989) 6939

A Anregung der Probenschwingung

In diesem Anhang wird erläutert, warum die zur elektrostatischen Anregung der Probenschwingung angelegte Spannung keine reine Sinus-Wechselspannung $U_{AC} \cdot \sin(\omega t)$ sein darf.

Die auf die Probe ausgeübte Kraft $F(t)$ ist proportional zum Quadrat der Spannung. Für eine reine Sinus-Wechselspannung ergibt sich so

$$\begin{aligned} F(t) &\propto U_{AC}^2 \cdot \sin^2(\omega t) \\ &= U_{AC}^2 \cdot \frac{1}{2}(1 - \cos(2\omega t)) \\ &= \frac{U_{AC}^2}{2} - \frac{U_{AC}^2}{2} \cos(2\omega t) \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Will man also ein Probenschwingung der Frequenz ω_p anregen, so ist $2\omega = \omega_p$. Wird jedoch die Anregung ausgeschaltet, um das Ausklingen der Probenschwingung zu messen, geht nicht nur der oszillierende Anteil der Kraft auf Null, sondern auch der konstante Anteil. Die Probe erfährt also einen Kraftstoß, der proportional zu U_{AC}^2 ist und die Messung verfälscht.

Dieser Effekt wird weitgehend vermieden, indem man zusätzlich eine deutlich größere konstante Spannung U_{DC} anlegt. Für die Kraft auf die Probe ergibt sich dann

$$\begin{aligned} F(t) &\propto (U_{DC} + U_{AC} \cdot \sin(\omega t))^2 \\ &= U_{DC}^2 + 2U_{DC}U_{AC} \cdot \sin(\omega t) + U_{AC}^2 \cdot \sin^2(\omega t) \\ &= U_{DC}^2 + \frac{U_{AC}^2}{2} + 2U_{DC}U_{AC} \cdot \sin(\omega t) - \frac{U_{AC}^2}{2} \cos(2\omega t) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Wählt man U_{AC} klein genug im Vergleich zu U_{DC} , so ist der zweite und der letzte Summand in (A.2) vernachlässigbar und auf die Probe wirkt eine mit ω oszillierende Gesamtkraft. Schaltet man jetzt nur den oszillierenden Anteil der angelegten Spannung aus, so bleibt der konstante Anteil der Kraft weitgehend erhalten. Die Probe erfährt lediglich einen zu U_{AC}^2 proportionalen Kraftstoß, der klein gegenüber der zu $U_{DC} \cdot U_{AC}$ proportionalen Anregungsamplitude ist.

B Einzelergebnisse der Simultanfits

In diesem Anhang werden die Ergebnisse verschiedener Simultananpassungen einzeln vorgestellt. Die Simultananpassungen wurden an Meßkurven gemacht, die bei verschiedenen Frequenzen mit derselben konstanten Sauerstoffkonzentration durchgeführt wurden, da sich so die mittlere Aktivierungsenthalpie H_0 aus der Verschiebung des Maximums des Reibungspeaks ergibt. Ein solcher Satz von Meßkurven stand nur für eine Sauerstoffkonzentration von $x = 6,35$ zur Verfügung.

Im einzelnen wurden folgende Messungen ausgewertet:

- Zwei Messungen mit einer Frequenz (bei 200 °C) um 1550 Hz, vereinfachend mit A und B bezeichnet
- Zwei Messungen mit einer Frequenz (bei 200 °C) um 450 Hz, vereinfachend mit C und D bezeichnet
- Eine Messung mit einer Frequenz (bei 200 °C) um 100 Hz, vereinfachend mit E bezeichnet

Aus programmtechnischen Gründen wurden aus diesen Meßkurven vier verschiedene Kombinationen von drei Messungen mit jeweils verschiedenen Frequenzen zusammengestellt und an diesen Kombinationen Simultananpassungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Anpassung an die verschiedenen Kombinationen sind auf den folgenden Seiten zusammengestellt.

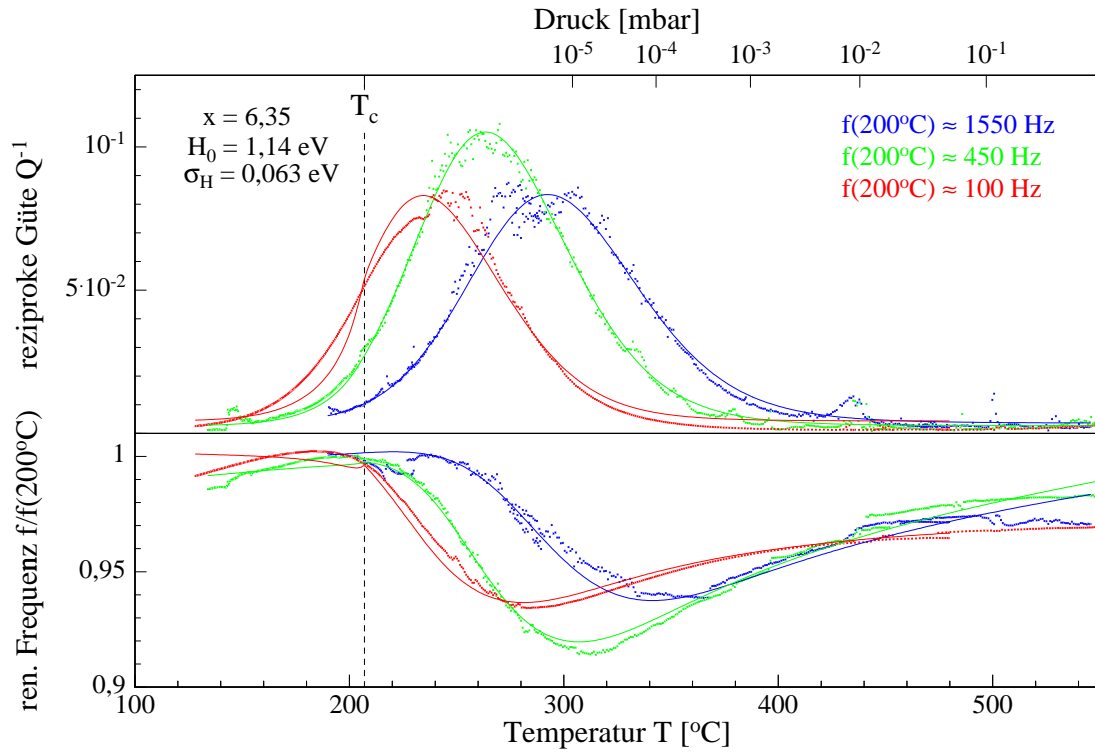


Abbildung B.1: Kurvenkombination: A C E

$$\begin{aligned}
 H_0 &= 1,144 \text{ eV} \\
 \sigma_H &= 0,063 \text{ eV} \\
 \tau_0 &= 2,5 \times 10^{-15} \text{ s} \\
 T_c &= 207^\circ\text{C} \\
 \chi^2 &= 220
 \end{aligned}$$

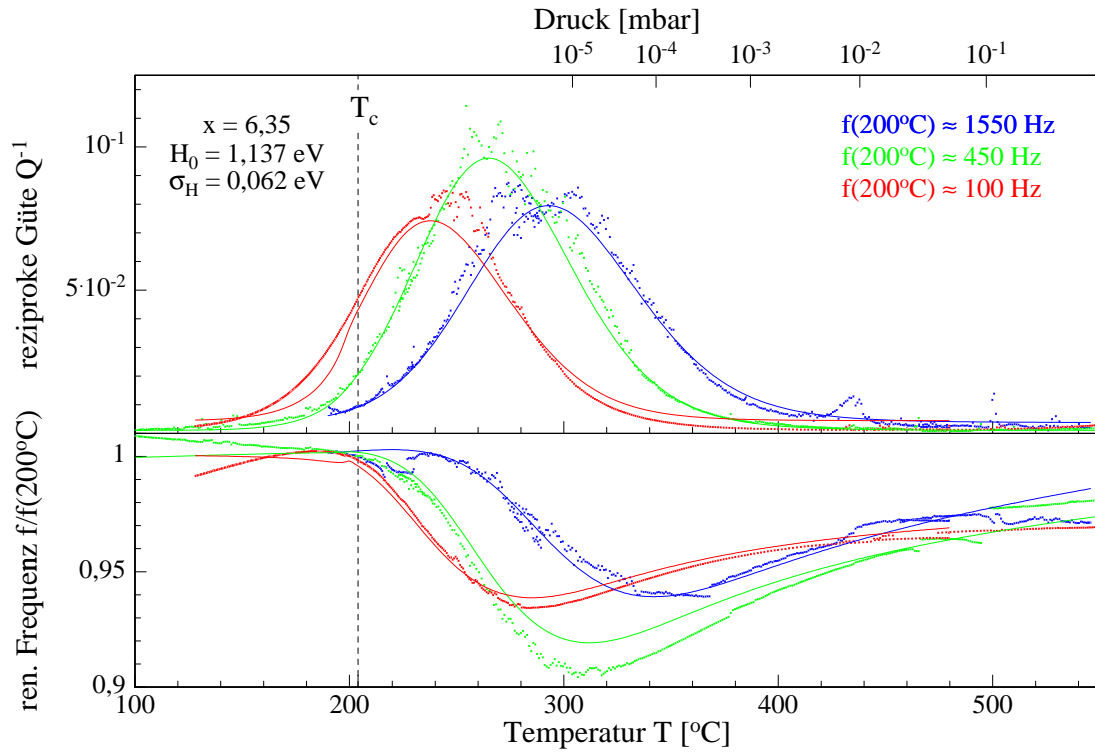


Abbildung B.2: Kurvenkombination: A D E

$$\begin{aligned}
 H_0 &= 1.137 \text{ eV} \\
 \sigma_H &= 0.062 \text{ eV} \\
 \tau_0 &= 6.9 \times 10^{-15} \text{ s} \\
 T_c &= 204^\circ\text{C} \\
 \chi^2 &= 271
 \end{aligned}$$

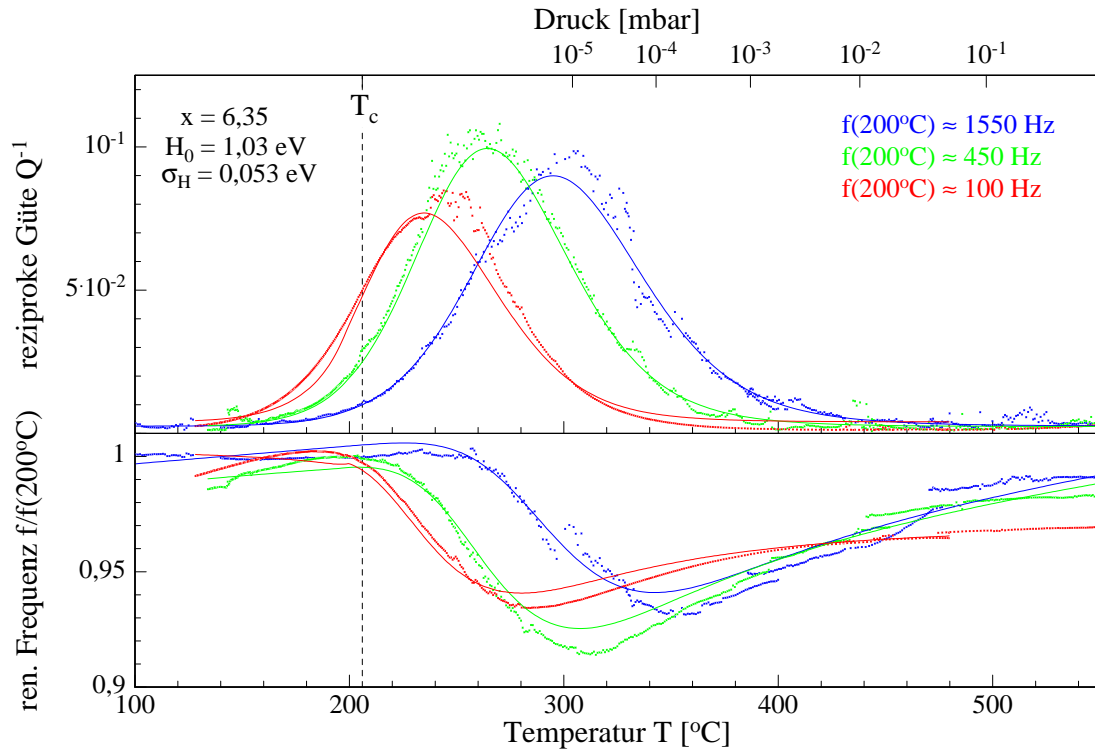


Abbildung B.3: Kurvenkombination: B C E

$$\begin{aligned}
 H_0 &= 1,03 \text{ eV} \\
 \sigma_H &= 0,053 \text{ eV} \\
 \tau_0 &= 2,91 \times 10^{-14} \text{ s} \\
 T_c &= 206 \text{ }^\circ\text{C} \\
 \chi^2 &= 223
 \end{aligned}$$

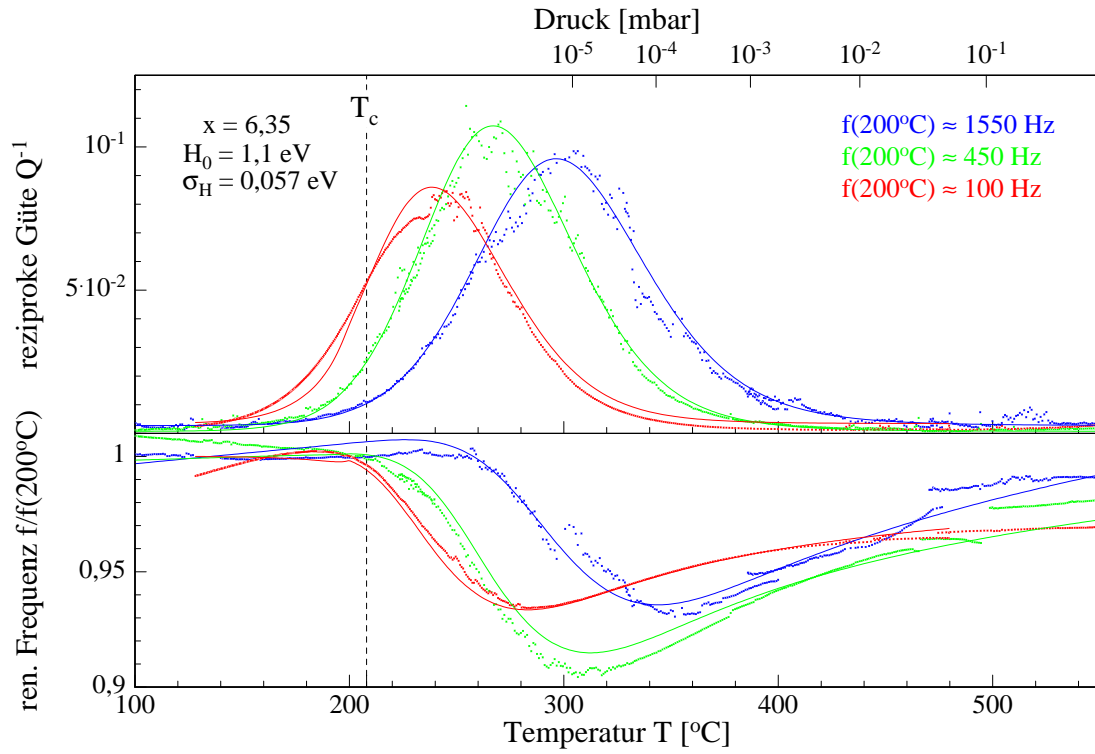


Abbildung B.4: Kurvenkombination: B D E

$$\begin{aligned}
 H_0 &= 1,1 \text{ eV} \\
 \sigma_H &= 0,057 \text{ eV} \\
 \tau_0 &= 7,9 \times 10^{-15} \text{ s} \\
 T_c &= 208^\circ\text{C} \\
 \chi^2 &= 223
 \end{aligned}$$

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. H. Wipf für die Anregungen zu dieser Arbeit, sein stetes Interesse und seine intensive Betreuung.

Dr. Bernd Kappesser danke ich für seine Hilfe bei der Einarbeitung und die Unterstützung bei der Durchführung meiner ersten Experimente.

Allen Mitarbeitern der mechanischen und der elektronischen Werkstatt gilt mein Dank für die gute Unterstützung beim Bau meiner Meßapparatur. Den Mitarbeitern des Probenlabors danke ich für ihre Unterstützung bei der Probenpräparation und -charakterisierung.

Von besonderem Wert für meine Arbeit war die Unterstützung durch Dr. Paul R. Schleger, damals am Institut Laue-Langevin in Grenoble. Ohne ihn wäre die Einstellung der Sauerstoffkonzentration meiner Proben nicht so gut möglich gewesen – Danke!

Für ihre Hilfe bei der Wahl des Materials zum Bau des Probenstabs danke ich Dr.-Ing. J. Granacher (Staatliche Materialprüfungsanstalt) und Dr. P. J. Ennis (KFA Jülich). Letzterer überließ mir auch das Material.

Ich danke Herrn Jan Rector (VU Amsterdam), der mir $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Filme zur Verfügung stellte – leider waren die Messungen nicht erfolgreich – ich danke Dr. Thomas Wolf (FZ Karlsruhe), der mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalle zur Verfügung stellte – leider waren sie zu klein – und ich danke Herrn Peter Nagel (FZ Karlsruhe), mit dem ich einige interessante Diskussionen hatte.

Ich danke den Mitarbeitern und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die gute Arbeitsatmosphäre und für viele hilfreiche und anregende Diskussionen, namentlich Frau Ulrike Gohlke, Dr. Katja Cornell und Marta Hernandez Cuadrado sowie Herrn Thomas Striffler, Dr. Bernd Kappesser, Manfred Dietz, Marcus Jung, Markus Heene, Thomas Thull, Ralph Werner, Matthias Hein, Boris Leu, Ralph Beutel und Achim Bals.

Meine Freunde und meine Familie waren ein wichtiger Rückhalt bei der Entstehung dieser Arbeit. Insbesondere danke ich Dr. Katja Cornell, Herrn Marcus Jung und Herrn Boris Leu für das Korrekturlesen der Arbeit. Auch Frau Ulrike Gohlke hat Korrektur gelesen – das ist aber nicht der einzige Grund dafür, daß das herzlichste Dankeschön an sie geht.

Lebenslauf

Karsten Foos
Jahnstr. 43
64285 Darmstadt

20. 6. 1970	geboren in Frankfurt am Main
1976–1980	Grundschule Bad Homburg / Ober-Eschbach
1980–1989	Gymnasium Humboldtschule in Bad Homburg
1989	Abitur
1989–1990	Grundwehrdienst bei der Bundeswehr
1990–1995	Studium der Physik an der TH Darmstadt (1997 umbenannt in TU Darmstadt)
1995	Abschluß des Physikstudiums mit Diplom
seit November 1995	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörper- physik der TH Darmstadt

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Bisher habe ich noch keinen Promotionsversuch unternommen.

Darmstadt, den 31. August 2000

(Karsten Foos)